



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **97-00753**

(22) Data de depozit: **18.04.1997**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.1998 BOPI nr. **12/1998**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 112.885; CS 242 260; 268108

(71) Solicitant: **INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE - ICECHIM, BUCUREȘTI, RO;**

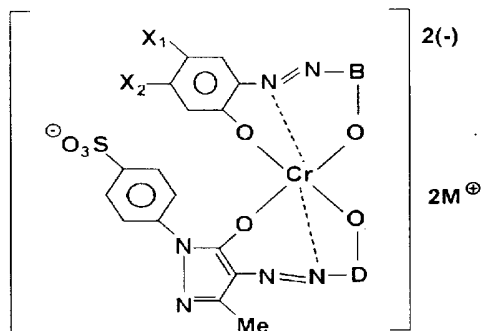
(73) Titular: **INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE - ICECHIM, BUCUREȘTI, RO;**

(72) Inventatori: **RUSE MIRCEA, BUCUREȘTI, RO; OPROIU LOTI CORNELIA, BUCUREȘTI, RO; RĂDIȚOIU ALINA, BUCUREȘTI, RO; PINTEA ANA, BUCUREȘTI, RO; ROTARU LIDIA, BUCUREȘTI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **COLORANȚI AZOICI COMPLECȘI DE CROM 1: 2, ASIMETRICI, DE TIP PIRAZOLONIC, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la coloranți azoici complecși de Cr 1: 2, asimetrici, de tip pirazolonnic, pentru vopsirea fibrelor proteice, fibrelor poliamidice și a pielii, și la un procedeu de obținere a acestora. Coloranții conform invenției au formula structurală generală I:



(I)

în care: M reprezintă H sau Na, X₁ este H când X₂ este NO₂ sau X₁ poate fi Cl, NO₂ sau SO₂NH₂ când X₂ este H, iar X₃ poate fi H, Cl sau NO₂. Coloranții obținuți se prezintă sub formă de pulbere, sunt solubili în apă, apă alcalinizată, solvenți polari, prezintă o paletă coloristică de la galben-brun până la gri și dau vopsiri uniforme, caracterizate prin bune rezistențe la lumină și tratamente umido-termice. Procedeu de obținere a acestor coloranți, conform invenției, constă în complexarea primară a unui colorant o,o'-dihidroxi-azoic cu o grupă sulfonică rezultată prin diazotare, cuplarea diazoderivatului cu acid 1-(4'-sulfopenil)-3-metil-5-pirazonă, în etilen glicol-apă, la raport volumetric 1: 1... 1: 5 și apoi complexarea secundară cu un colorant o,o'-dihidroxi-azoic fără grupă sulfonică, alcalinizat.

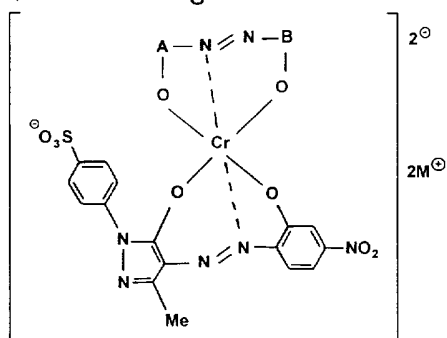
Revendicări: 2



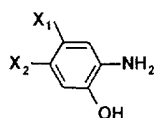
Prezenta invenție se referă la coloranți azoici complecși de Cr 1 : 2 asimetrice, de tip pirazolonici, și la un procedeu de obținere a acestora, cu utilizări la vopsirea fibrelor proteice, fibrelor poli-

amidice și a pielii.
Se cunoaște un colorant azoic complex de Cr 1 : 2 asimetric, cu o grupare sulfonică, obținut printr-un procedeu care constă în izolarea colorantului monoazoic cu o grupare sulfonică, cât și a complexului de Cr 1 : 1 corespunzător acestuia, sub forma unei paste, urmată de tratarea complexului de Cr 1 : 1 cu colorantul monoazoic fără grupă sulfonică, sub formă de pastă, în mediu alcalin, la temperatura de 85 ... 90°C. [CS 242260; CS 268108].

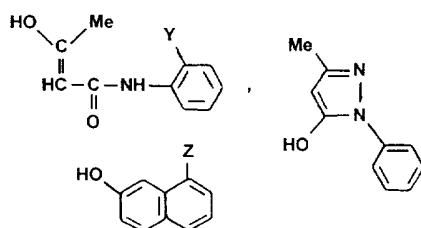
Se cunoaște coloranți azoici complecși de Cr 1:2 asimetrice, de tip pirazolonici, cu formula generală:



în care: M reprezintă H sau Na, iar A provine de la un derivat de *orto*-aminofenol de forma:



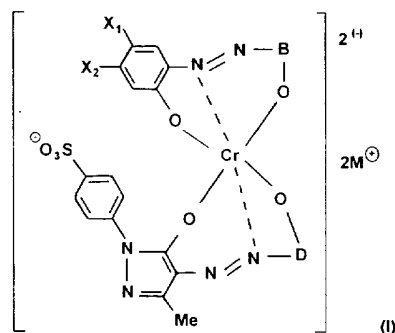
pentru care: X₁ este H când X₂ este NO₂ sau X₁ poate fi Cl, NO₂ sau SO₂NH₂ când X₂ este H, iar B provine de la o combinație cetonică enolizabilă sau de la un 2-naftol, de forma:



în care: Y este H sau Cl, iar Z este H sau NHCOCH₃ (RO 112.885).

Acești coloranți prezintă o paletă coloristică de la roșu-gălbui la gri-albăstrui. Ei se pot obține prin diazotare, cuplare, complexare primară a colorantului o,o'-dihidroxiazoic cu o grupă sulfonică, complexare secundară a complexului de Cr 1:1 obținut cu un colorant de O,O'-dihidroxiazoic fără grupa sulfonică și izolare din sistem a colorantului final prin metode cunoscute.

Coloranții conform invenției constau în aceea că au formula generală I:



în care: M reprezintă H sau Na, X₁ este H când X₂ este NO₂ sau X₁ poate fi Cl, NO₂ sau SO₂NH₂ când X₂ este H și D este



unde X₃ poate fi H, Cl sau NO₂;

B provine de la o combinație cetonică enolizabilă sau de la un 2-naftol, se prezintă sub formă de pulbere, sunt solubili în apă, apa alcalinizată și solvenți polari, dau vopsiri uniforme și prezintă o largă paletă coloristică de la galben-brun până la gri și o putere mare de colorare și pătrundere în fibrele proteice, fibrele poli-

amidice și în piele.
Procedeul conform invenției constă în complexarea primară a unui colorant o,o'-dihidroxiazoic cu o grupă sulfonică, rezultat prin diazotarea unui *orto*-aminofenol nesubstituit sau substituit, condiționat în prealabil în condiții cunoscute și ales dintre 2-aminofenol, 4-clor-2-aminofenol sau 4-nitro-2-aminofenol, cu nitrit de sodiu în mediu de amestec etilenglicol-apă, la un raport volumetric cuprins între 1 și 1:5, cuplarea diazoderivatului cu acid 1-(4'-sulfonil)-3-metil-5-pirazolona în mediu de amestec etilenglicol-apă, acidularea masei de reacție și

tamponarea complexului de Cr 1:1 rezultat cu o soluție alcalină, apoi complexarea secundară a complexului de Cr 1:1 cu un colorant *o,o'*-dihidroxiazoic fără grupă sulfonică, alcalinizat, toate fazele începând cu cuplarea diazoderivatului desfășurându-se în condiții cunoscute.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Coloranții azoici complecși de Cr 1:2 asimetrici obținuți sunt solubili în apă, apă alcalinizată și solvenți polari, au o paletă coloristică de la galben-brun până la gri și o putere mare de colorare și de pătrundere;

- Ei se obțin în condiții avantajoase din punctul de vedere economic, ecologic și al protecției muncii;

- Vopsirile cu acești coloranți sunt uniforme, au o bună rezistență la lumină și la tratamente umido-termice, cu excepția coloranților derivați de la 2-aminofenol care dau rezistențe bune numai pe piele. Aplicarea coloranților poate fi făcută prin vopsire din baie neutră sau slab acidă pe fibre proteice, fibre poliamidice și piele, randamentul coloristic obținut fiind mare;

- Vopsirea cu acești coloranți este avantajoasă atât din punct de vedere economic, desfășurându-se într-o singură etapă, cât și din punct de vedere ecologic, apele reziduale rezultate conțin foarte mici cantități de coloranți și nu conțin crom trivalent liber, care ar polua efluenții.

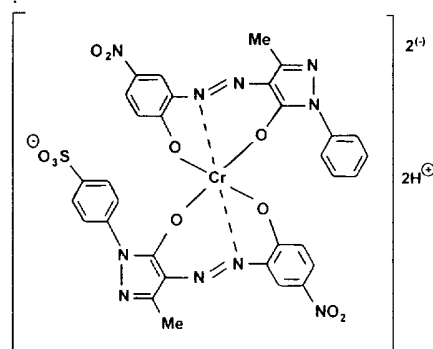
Se dau în continuare 3 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Colorantul azoic complex de Cr 1:2 asimetric, de tip pirazolonic, rezultă dintr-un procedeu care constă în obținerea colorantului monoazoic cu o grupă sulfonică, complexarea primară și complexarea secundară.

15,4 g 4-nitro-2-aminofenol, condiționat în prealabil în condiții cunoscute, se supune diazotării cu 7,1 g NaNO_2 în timp de 1,5 h, în mediu de amestec etilenglicol-apă la un raport volumetric de 1:5. Sarea de diazoniu rezultată se supune cuplării cu acid 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, în mediu

de etilenglicol-apă, în condiții cunoscute, la temperatura de 15 ... 20°C, în timp de 2 h. Masa de reacție rezultată, încălzită și acidulată până la $\text{pH} < 2$ se supune complexării primare în condiții cunoscute, la 105°C, la presiune atmosferică, iar după 4 h se alcalinizează până la $\text{pH} = 6$ și se supune complexării secundare, în condiții cunoscute, cu un colorant monoazoic fără grupă sulfonică, ca de exemplu, 4-nitro-2-aminofenol diazotat și cuplat cu 1-fenil-3-metil-5-pirazolona. Masa de reacție de la complexarea secundară se filtrează de insolubile, din filtrat izolându-se colorantul prin precipitare, filtrare și uscare.

Rezultă colorantul cu structura chimică de mai jos, care se prezintă sub formă de pulbere brună solubilă în apă, care vopsește fibrele proteice, fibrele poliamidice și pielea, în nuanța portocaliu. Vopsirile rezultate prezintă bune rezistențe la lumină și tratamente umido-termice.



Exemplul 2. Se lucrează ca în exemplul 1, cu deosebirea că:

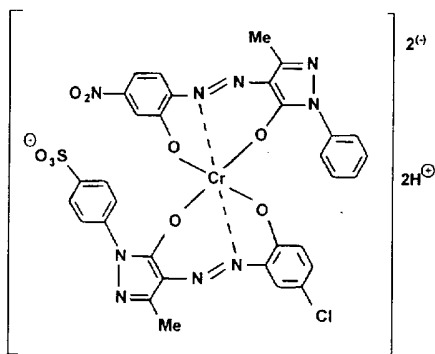
- drept componentă de diazotare se utilizează 4-clor-2-aminofenol;

- faza de diazotare se desfășoară la un raport volumetric etilenglicol-apă de 1:1;

- la faza de complexare secundară, colorantul monoazoic fără grupă sulfonică utilizat este 5-nitro-2-aminofenol diazotat și cuplat cu 1-fenil-3-metil-5-pirazolona.

Colorantul obținut, având structura chimică de mai jos, se prezintă sub formă de pulbere brună solubilă în apă, care vopsește fibrele proteice, fibrele poliamidice și pielea, în nuanța rubiniu.

Vopsirile rezultate prezintă bune rezistențe la lumină și tratamente umido-termice.



Exemplul 3. Se lucrează ca în exemplul 1, cu deosebirea că:

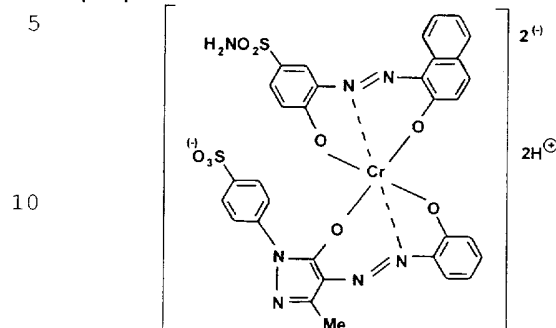
- drept componentă de diazotare se utilizează 2-aminofenol;

- faza de diazotare se desfășoară la un raport volumetric etilenglicol-apă de 1 : 3;

- la faza de complexare secundară, colorantul monoazoic fără grupă sulfonică utilizat provine de la 2-aminofenol-4-sulfonamida diazotată și cuplat cu 2-naftol.

Colorantul obținut, având structura chimică de mai jos, se prezintă sub formă de pulbere solubilă în apă, care vopsește fibrele proteice, fibrele poliami-

dice și pielea în nuanță bordo. Vopsirile rezultate prezintă bune rezistențe la lumină și tratamente umido-termice numai pe piele.



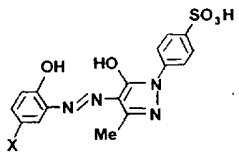
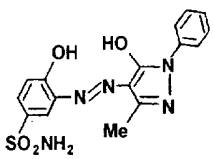
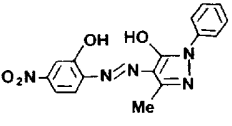
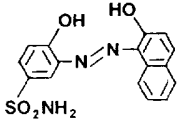
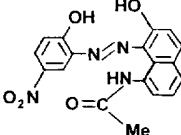
Întreaga gamă de coloranți, conform invenției, este solubilă în apă, apă alcalinizată și solvenți polari, ca de exemplu: alcool etilic, etilenglicol, monometilglicoleter, formamidă, N,N-dimetilformamidă etc.

În continuare, în tabelele 1...3, se prezintă structura chimică a colorantului monoazoic cu o grupă sulfonică (I) și a coloranților monoazoici fără grupă sulfonică (II), ce intră în componența complexilor de Cr 1:2 asimetrici, de tip pirazolonic, conform invenției, precum și nuanțele pe care acești complecși le dau pe lână și piele.

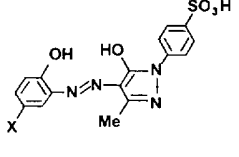
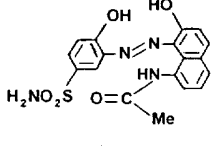
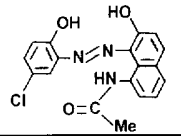
Tabel 1

I	II	NUANȚA PE LÂNĂ / PIELE		
		X = H	X = Cl	X = NO ₂
		PORTOCALIU	ROȘU - GĂLBUI	GALBEN - BRUN
idem		PORTOCALIU	ROȘU - GĂLBUI	GALBEN - BRUN
idem		PORTOCALIU - ROȘCAT	ROȘU - GĂLBUI	PORTOCALIU
idem		ROȘU	ROZ / ROȘU	PORTOCALIU

Tabel 2.

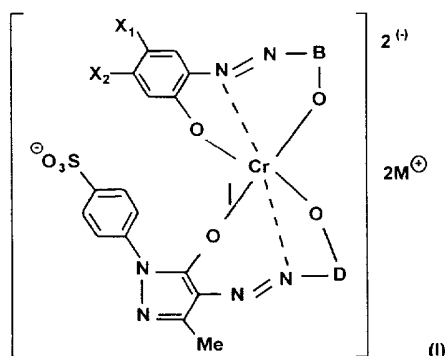
I	II	NUANȚA PE LÂNĂ / PIELA		
		X = H	X = Cl	X = NO
		PORTOCALIU - ROȘCAT	ROȘU	PORTOCALIU STRĂLUCITOR
idem		ROȘU - ALBĂSTRU	ROȘU ÎNCHIS / RUBINI	ROȘU
idem		BORDO	BRUN ROȘCAT / VIOLET ROȘCAT	BRUN - ROȘCAT
idem		BRUN GĂLBUI / BRUN ROȘCAT	BRUN GĂLBUI / GRI	BRUN - GĂLBUI

Tabelul 3

I	II	NUNȚA PE LÂNĂ / PIELA		
		X = H	X = Cl	X = NO ₂
		BRUN / GRI-ROȘCAT	BRUN-ROȘCAT / GRI-ROȘCAT	GRI - ROȘCAT
idem		BRUN-ROȘCAT / GRI	BRUN ÎNCHIS / GRI - ROȘCAT	BRUN / GRI

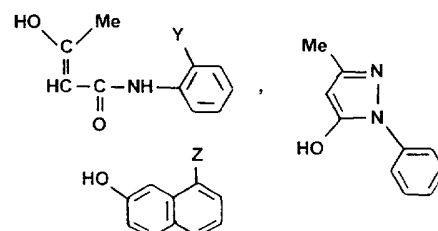
Revendicări

1. Coloranți azoici complecși de Cr 1:2 asimetrici, de tip pirazolonic, care au formula generală I:



în care: M reprezintă H sau Na, X₁ este H când X₂ este NO₂ sau X₁ poate fi Cl, NO₂ sau SO₂NH₂ când X₂ este H, iar B provine de la o combinație cetonică enolizabilă sau de la un 2-naftol, de forma:

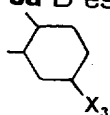
45



50

pentru care: Y reprezintă H sau Cl, iar Z reprezintă H sau NHCOCH₃, **caracteri**

zați prin aceea că D este de forma:



în care X_3 este H, Cl sau NO_2 și se prezintă sub formă de pulbere, sunt solubili în apă, apă alcalinizată și solvenți polari și prezintă o paletă coloristică de la galben-brun până la gri.

2. Procedeu de obținere a coloranților cu formula structurală generală I, constând în complexarea primară a unui colorant *o,o'*-dihidroxiazoic cu o grupă sulfonică rezultat prin diazotare, cuplarea diazoderivatului cu acid 1-(4'-sulfo

fenil)-3-metil-5-pirazolona în mediu de amestec etilenglicol-apă, acidularea masei de reacție și tamponarea complexului de Cr 1:1 rezultat cu o soluție alcalină, apoi complexarea secundară cu un colorant *o,o'*-dihidroxiazoic fără grupa sulfonică, alcalinizat, **caracterizat prin aceea că**, faza de diazotare se desfășoară între nitritul de sodiu și un *orto*-aminofenol, nesubstituit sau substituit, condiționat în prealabil în condiții cunoscute și ales dintre 2-aminofenol, 4-clor-2-aminofenol sau 4-nitro-2-aminofenol, în mediu de amestec etilenglicol-apă, la un raport volumetric cuprins între 1:1 și 1:5, apoi se lucrează în condiții cunoscute.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Marin Elena**
Examinator: **chim. Gruia Amelia**

