

15 marca 1930 r.

C 096 45/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 11438.

Kl. 22 a 45/06

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

**Sposób otrzymywania barwników azowych substancywnych,
podstawionych związkami miedziowymi.**

Patent dodatkowy do patentu Nr 8814.

Zgłoszono 6 kwietnia 1927 r.

Udzielono 18 grudnia 1929 r.

Najdłuższy czas trwania patentu do 26 kwietnia 1943 r.

Patent Nr 8814 ochrania sposób otrzymywania związków miedziowych barwników azowych substancywnych, który polega na tem, że substancywne barwniki azowe, otrzymane z dwuazo- względnie z dwuazo-azozwiązków jednoaminów lub ich pochodnych, które to jednoaminy lub ich pochodne w położeniu orto względem grupy aminowej posiadają co najmniej niepodstawioną lub podstawioną alkylooksy- aralkylooksy- lub arylo-oksygrupę, traktuje się środkami oddającymi miedź.

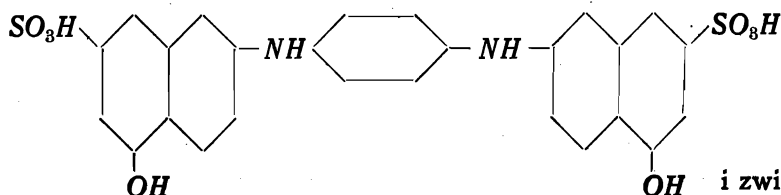
Obecnie przytaczamy dalsze przykłady wykonania tego sposobu.

Przykład I. 3,517 cz. wag. barwnika azowego, otrzymanego z jednej cząsteczki kwasu 5-nitro-2-aminoanizolu 4-sulfonowego i jednej cząsteczki kwasu 2-fenyloamino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, rozpuszcza się w 20000 cz. obj. gorącej wody; roztwór zakwasza się, mieszając, do odczynu słabokwaśnego na kongo i dodaje gorący roztwór 280 cz. wag. siarczanu miedzi, rozpuszczonego w dziesięciokrotnej ilości wody. Po dwugodzinnem ogrzewaniu w temperaturze 80° — 90° barwnik osadza się całkowicie, ewentualnie po dodaniu soli kuchennej, następnie odcedza i suszy. Barwnik,

zawierający miedź, ciągnie w zawierającej sól glauberską i sodę kąpieli na bawełnę, barwiąc ją na odcienie fioletowe, odporne na działanie światła i alkaliów, jak również i przy prasowaniu otrzymany w sposób podobny. Związek miedziowy barwnika azowego z kwasu 5-nitro-2-amino-sulfonowego i kwasu 4'-tolylo-2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, barwi bawełnę na czyste odcienie niebieskofioletowe o właściwościach podobnych.

Zastępując kwas 5-nitro-2-aminoanizolo-3-sulfonowy przez dwu-(kwas 2'-amino-1-metoksybenzeno-4'-sulfonowy)-1.4-fenyleno-dwuamid sprzężony z dwiema cząsteczkami kwasu 4'-tolylo-2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, lub podobnymi bis-związkami, otrzymuje się barwniki, których związki miedziowe barwią bawełnę na trwałe, czerwono-fioletowe odcienie.

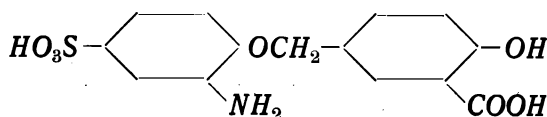
Przykład II. 994 cz. wag. barwnika azowego z dwu cząsteczek eteru 2-aminofenolobenzylowego i jednej cząsteczki kwasu 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowego rozpuszcza się w 25000 cz. obj. wody, zakwasza kwasem octowym do odczynu wyraźnie kwaśnego, dodaje w temperaturze 80° 280 cz. wag. chlorku miedzi, rozpuszczonego w dziesięciokrotnej ilości wody i utrzymuje w temperaturze tej w ciągu dwóch godzin. Wydzielony barwnik odcedza się i suszy. Barwnik ciągnie w kąpieli zawierającej sól glauberską i sodę, na bawełnę, barwiąc ją na trwałe odcienie bordo.



i związki podobne.

Przykład III. 801 cz. wag. barwnika azowego, otrzymanego z dwóch cząsteczek 2-aminofenetolu i jednej cząsteczki kwasu

Zamiast barwnika tego można z wynikiem podobnym stosować również barwniki azowe, otrzymane z innych eterów o-aminobenzylowych i przeprowadzone w związki miedziowe, jak np. eter z kwasu 2-aminofenolobenzyl-etero-4-karbonowego lub 4-sulfonowego (lub ze związku),



(otrzymanego przez zadanie kwasu 1-chlorobenzolo-4-sulfonowego kwasem chlorometylo-salicylowym (porównaj np. patent niemiecki Nr 113723) jako sól sodową w postaci bezbarwnego, rozpuszczalnego w wodzie proszku).

Rzeczne etery o-aminobenzylowe dają się zastąpić eterami o-aminofenolocykloheksylowymi. Związki miedziowe substancywnych barwników azowych, otrzymanych z ich dwuazozwiązków, barwią bawełnę na odcienie o wybitnej czystości. Zamiast kwasu 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowego można w powyższym przykładzie stosować inne odpowiednie pochodne kwasu 2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, jak np. kwas 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowy, kwas 3'-aminofenilo-1.2-naftimidazolo-5-oksy-7-sulfonowy lub też i 5'-5''-dwuoksy-7.7''-dwusulfo-2.2''-dwunaftylo-1.4-fenylenodwuaminę.

5.5' - dwuoksy - 2.2' - dwunaftyloamino - 7.7'-dwusulfonowego (soli sodowej) rozpuszcza się w 30000 cz. obj. gorącej wody,

zakwasza roztwór do odczynu wyraźnie kwaśnego kwasem mrówkowym, dodaje roztworu wodnego 350 cz. wag. krystalicznego siarczanu miedzi i ogrzewa całość pod ciśnieniem w temperaturze 110° w ciągu trzech godzin. Dalszą przeróbkę prowadzi się w sposób zwykły. Nowy związek miedziowy ciągnie na bawełnę barwiąc ją na trwałe odcienie czerwono-fioletowe. Zabarwienie to jest bardzo podobne do zabarwienia, otrzymanego zapomocą zawierającego miedź barwnika przykładu I.

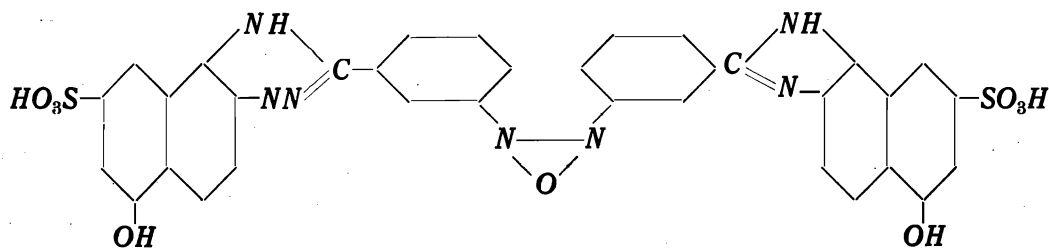
Stosując zamiast zawierających miedź barwników azowych barwniki, otrzymane z dwóch cząsteczek 2-amino-1-etoksybenzeno-4-sulfamidu i jednej cząsteczki kwasu 5.5' - dwuoksy - 2.2' - dwunaftyloamino - 7.7'-dwusulfonowego lub otrzymane z jednej cząsteczki 2-aminoanizolu, jednej cząsteczki 2-amino-1-etoksybenzeno-4-sulfanilidu i jednej cząsteczki kwasu 5.5'-dwuoksy - 2.2' - naftyloamino - 7.7' - dwusulfonowego, otrzymuje się fioletowe odcienie o trwałości wspomnianej. Zawierający miedź barwnik azowy, otrzymany z dwóch cząsteczek 2-amino-1-izobutyloksy-4-sulfon-jedno-metyloamidu i jednej cząsteczki kwasu 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowego daje na bawełnie zabarwienie czerwono-fioletowe.

Przykład IV. 904 cz. wag. barwnika azowego, otrzymanego z jednej cząsteczki 2-aminoanizolu, jednej cząsteczki kwasu 5.5' - dwuoksy - 2.2' - dwunaftylo - moczniko-7.7'-dwusulfonowego i jednej cząsteczki kwasu 2 - aminonaftaleno - 3 - karbonowego,

rozpuszcza się w 35000 cz. obj. wody, zakwasza kwasem octowym i następnie zadaje w temperaturze 80° 280 cz. wag. krystalicznego siarczanu miedzi, rozpuszczonego w dziesięciokrotnej ilości wody. Wydzielony barwnik, po jednogodzinnym ogrzewaniu w temperaturze 70 — 80°, odcedza się i suszy.

Barwnik w kąpieli, zawierającej sól glauberską i sodę ciągnie na bawełnę, barwiąc ją na odcienie czerwone, przechodzące w niebieskie, które są odporne na działanie światła, alkaliów i przy prasowaniu.

Zamiast 2-aminoanizolu można również stosować np. aminofenetol lub 2-aminofenetolu-4-sulfometyloanilid lub kwas 3-amino-4-etoksybenzoowy. Kwas 2-aminonaftaleno-3-karbonowy daje się zastąpić kwasem 1-aminobenzeno-2-sulfo-lub-karbonowym lub jego produktami podstawienia, wskutek czego otrzymuje się odcienie bardziej czerwone. Obrobiony hydroksyloaminem (porównaj zgłoszenie niemieckie F. 57631) barwnik azowy, otrzymany z cząsteczki 2-aminoanizolu, jednej cząsteczki 2-aminobenzaldehydu i jednej cząsteczki kwasu 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowego barwi w postaci związku miedziowego bawełnę jasno na trwałe kolor niebieskofioletowy. Kwas 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftylomoczniko - 7.7'-dwusulfonowy można zastąpić w przykładzie powyższym przez pochodne kwasu 2-amino-5-oksynaftalino-7-sulfonowy, jak np. przez bis-midazol o wzorze:

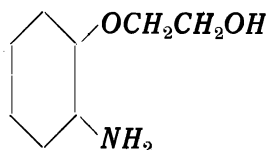


(porównaj patent niemiecki Nr 248383) i związki podobne lub też przez kwas 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowy. Np. związek miedziowy barwnika azowego, otrzymanego z dwóch cząsteczek 3-amino-4-*n*-butyloksy - benzo-*n*-butyloamidu i jednej cząsteczki kwasu 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowego, barwi włókna roślinne na trwałe odcienie fioletowe.

Przykład V. 909 cz. wag. barwnika azowego, otrzymanego z dwóch cząsteczek kwasu 2-amino-fenoksy-octowego i jednej cząsteczki kwasu 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowego, rozpuszcza się w 20000 cz. obj. wody, zakwasza do odczynu wyraźnie kwaśnego kwasem octowym i zadaje, mieszając, w temperaturze 80° 300 cz. wag. siarczanu miedzi (kryst.), rozpuszczonego w dziesięciokrotnej ilości wody. Po jednogodzinnem ogrzewaniu barwnik osadza się, ewentualnie po dodaniu soli kuchennej, całkowicie, następnie odcedza się i suszy. Barwnik w kąpeli, zawierającej sól glauberską i sodę, ciągnie na bawełnę, barwiąc ją na trwałe odcienie fioletowe.

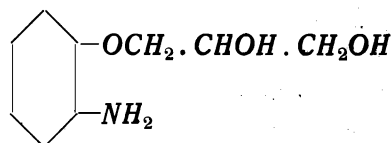
Z kwasem 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftylomoczniko-7.7'-dwusulfonowym barwnik daje czerwień o odcieniu brunatnym o właściwościach podobnych. Barwniki podobne z kwasu β (2-aminofenoksy)-propionowego dają podobne, często jeszcze nieco jaśniejsze odcienie.

Przykład VI. 833 cz. wag. barwnika azowego, otrzymanego z dwóch cząsteczek eteru 2-amino-1-oksybenzenoglikolowego



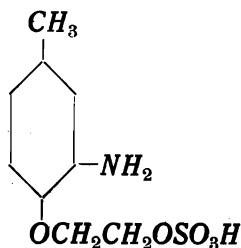
i jednej cząsteczki kwasu 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowego, rozpuszcza się w 26000 cz. obj. wody, zakwa-

sza wyraźnie kwasem octowym i w temperaturze 80° zadaje 250 cz. wag. krystalicznego siarczanu miedzi. Ogrzewa się, mieszając, w ciągu dwóch godzin w temperaturze 80°, poczem barwnik osadza się całkowicie, dodając ewentualnie soli kuchennej, odcedza i suszy. Barwnik w kąpeli, zawierającej sól glauberską i sodę ciągnie, dając czerwone o godnej uwagi jasności odcienie, odporne na działanie światła, alkaliów i przy prasowaniu. Podobne barwniki, zawierające miedź z kwasem 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloaminomoczniko-7.7'-dwusulfonowym, dają odcienie znacznie jaśniejsze. Ponadto cenne bezpośrednie barwniki fioletowe, względnie czerwone do włókien roślinnych, otrzymuje się, skoro powyżej wspomniany eter glikolowy zastąpić eterem glicerynowym



i przeprowadzić w związek miedziowy w sposób wskazany w powyższym przykładzie. Rozumie się, że w danym przypadku dają się również stosować podstawione w pierścieniu lub w łańcuchu bocznym produkty podstawienia eteru o-amino-fenylowego alkoholów wielowartościowych, np. zawierający miedź barwnik azowy, otrzymany z dwóch cząsteczek eteru 4-nitro-2-aminofenologlikolowego i jednej cząsteczki kwasu 5.5'-dwuoksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowego, barwi bawełnę na trwały kolor fioletowy i odcień podobny jak i podobne, zawierające miedź barwniki, otrzymane przy stosowaniu eteru 4-nitro-2-aminofenologlicerynowego. Zamiast eterów nitro-o-aminofenylowych alkoholów wielowartościowych dają się również stosować etery chloro- lub sulfo- i t. d. o-aminofenylowe wielowartościowych alkoholów. Zawie-

rający miedź barwnik azowy, otrzymany z jednej cząsteczki estru kwasu siarkowego eteru 3-amino-4-krezolo-oksyetylowego:



i jednej cząsteczki kwasu 4-aminobenzoylo-2-amino-oksynaftaleno-7-sulfonowego, barwi bawełnę na odcienie czerwone. Barwnik ten daje się dwuazować na tkaninie i zapomocą β -naftolu wywołuje czerwień o odcieniu żółtym, odporną na działanie światła i w praniu. Związki miedziowe podobnych substancyjnych barwników azowych, które w położeniu orto względem grupy aminowej posiadają podstawioną lub niepodstawioną alkylooksy, aralkylooksy- lub arylooksygrupe, i które ponadto mogą posiadać jeszcze jedną, dającą się dalej dwuazować grupę aminową, można, po zabarwieniu nie mi włókien, dwuazować w sposób zwykły dalej i zapomocą zwykłych wywoływaczy, np. β naftolu, wywoływać. Skoro użyty do otrzymania związku miedziowego barwnik azowy posiada dalej w położeniu orto względem grupy hydroksylowej atom wodoru, zdolny do reagowania ze związkami dwuazowemi, natenczas wybarwienie otrzymane na włóknach roślinnych zapomocą związku miedziowego daje się sprzęgać ze zwykłemi związkami dwuazowemi, jak np. *p*-nitroaniliną.

Przykład VII. 810 cz. wag. barwnika azowego, otrzymanego z jednej cząsteczki kwasu 1-amino-benzeno-2,5-dwusulfonowego i jednej cząsteczki eteru aminohydrochinonodwumetylowego, dwuazowanego dalej i sprzęgniętego z jedną cząsteczką kwasu 2-fenylamino-5-oksynaftaleno-7-sulfo-

nowego, rozpuszcza się w 25000 cz. obj. wody. Zakwasza się wyraźnie kwasem octowym, zadaje w temperaturze 80° 250 cz. wag. krystalicznego siarczanu miedzi, rozpuszczonego w dziesięciokrotnej ilości wody. Po dwugodzinnem ogrzewaniu barwnik odśacza się i suszy. Barwi on bawełnę w kąpieli, zawierającej sól glauberską i sodę na jasno niebieskie odcienie, odporne na działanie światła.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania związków miedziowych barwników azowych substancyjnych, według patentu Nr 8814, znamienny tem, że jako barwniki azowe substancyjne stosuje się barwniki otrzymane przy sprzęganiu w środowisku alkalicznem z kwasu 5-nitro-2-amino-anizolo-4-sulfonowego i kwasu 2-fenylamino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego lub z kwasu 5-nitro-2-amino-3-sulfonowego z kwasu 4-tolyl-2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego, przyczem kwas 5-nitro-2-amino-anizolo-3-sulfonowy można zastąpić dwu (kwas 2'-amino-1-metoksybenzolo-4'-sulfonowy) 1,4-fenylendwuamidem, sprzężonym z dwiema cząsteczkami kwasu 4'-tolyl-2-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego lub podobnemi biszwiązkami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako barwniki azowe substancyjne stosuje się barwniki otrzymane z eterów *o*-amino-benzylowych lub *o*-amino-fenolocykloheksylowych i kwasu 5,5-dwuoksy-2,2'-dwunaftylomoczniko-7,7' - dwusulfonowego lub jego pochodnych.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako barwniki azowe substancyjne stosuje się barwniki, otrzymane z dwóch cząsteczek 2-amino-fenetolu i jednej cząsteczki kwasu 5,5'-dwuoksy-2,2'-dwunaftylamino-7,7'-dwusulfonowego, przyczem zamiast dwóch cząsteczek 2-amino-fenetolu

można stosować dwie cząsteczki 2-amino-1-etoksybenzeno-4-sulfamidu lub jedną cząsteczkę 2-amino-anizolu i jedną cząsteczkę 2-amino-1-etoksybenzeno-4-sulfamidu, lub dwie cząsteczki 2-amino-1-izobutylooksy-4-sulfo-jednometyloamidu.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako barwniki azowe substancyjne stosuje się barwniki otrzymane z jednej cząsteczki 2-amino-anizolu, jednej cząsteczki kwasu 5.5'-dwooksy-2.2'-dwunaftylo-moczniko - 7.7 - dwusulfonowego i jednej cząsteczki kwasu 2-aminonaftaleno-3-karbonowego, przyczem zamiast 2-aminoanizolu można również stosować np. aminofenol lub 2-aminofenol-4-sulfometyloanilid lub kwas 3-amino-4-etoksybenzoesowy, zamiast kwasu 2-aminonaftaleno-3-karbonowego kwas 1-amino-benzeno-2-sulfo- lub -karbonowy.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako barwniki azowe substancyjne stosuje się barwniki otrzymane z kwasu 2-amino-fenoksy-octowego i kwasu 5.5'-dwooksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-dwusulfonowego lub kwasu 5.5'-dwooksy-2.2'-dwunafylomoczniko-7.7'-dwusulfonowego.

6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako barwniki azowe substancyjne stosuje się barwniki otrzymane z eteru 2-amino-1-oksybenzenoglikolowego i kwasu 5.5'-dwooksy-2.2'-dwunaftyloamino-7.7'-sulfonowego lub kwasu 5.5'-dwooksy-2.2'-dwunaftylo-moczniko-7.7'-dwusulfonowego, przyczem eter glikolowy można zastąpić eterem glicerynowym, lub podstawionemi w pierścieniu lub łańcuchu bocznym produktami podstawienia eteru o-2-aminodwufenyloowego.

7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako barwniki azowe substancyjne stosuje się barwnik otrzymany z jednej cząsteczki kwasu 1-amino-benzeno-2.5-dwusulfonowego i jednej cząsteczki eteru aminohydrochinono-dwumetylowego, dwuazowanego dalej i sprzęgniętego z jedną cząsteczką kwasu 2-fenylo-amino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowego.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

WYDZIAŁ
PRAWA