

8 lutego 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



6096131/30

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 4725.

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

Kl. 22 a 31/30

Sposób otrzymywania nierozpuszczalnych w wodzie barwników azowych.

Patent dodatkowy do patentu Nr 2554.

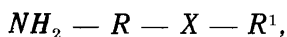
Zgłoszono 1 czerwca 1923 r.

Udzielono 20 kwietnia 1926 r.

Najdłuższy czas trwania patentu do 20 lipca 1940 r.

W patencie Nr 2554 opisane są nierozpuszczalne w wodzie barwniki azowe, które otrzymuje się przez sprzężenie połączeń dwuazowych, nie zawierających grupy sulfonowej ani karboksylowej, z połączeniami dwu-acyloacetylowymi aromatycznych dwuaminów.

Znaleziono, że dochodzi się również do wartościowych barwników dwuazowych nierozpuszczalnych w wodzie, sprzęgając połączenia dwuazowe, czteroazowe, dwuazowe nie zawierające grupy sulfonowej ani karboksylowej z połączeniami jedno-acylo-acetylowymi zasad aminowych o ogólnym wzorze:



gdzie R oznacza resztę arylową, R^1 taką

samą lub inną resztę arylową lub resztę heterocyklową względnie acyklową zawierającą kwaśną grupę metylenową, X — grupę azową względnie grupę azoksy lub resztę pięcioczłonowego hetero-aromatycznego pierścienia.

Nieoczekiwanie połączenia mono-acylo-acetylowe posiadają charakter barwników bezpośrednich, co umożliwia wytwarzanie tych barwników na włóknie, przez napawanie włókna bawełnianego takim połączeniem mono-acylo-acetylowem i następne wywoływanie połączeniem dwuazowym.

W ten sposób otrzymuje się na włóknie barwniki niezwykle odporne na pranie. Te barwniki służą prócz tego do wytwarzania wartościowych farb pigmentowych.

Jako składniki dwuazowe wchodzić w

grę przy tem postępowaniu np. anilina, jej homologi i produkty podstawienia, jak toluidyny, anizydyny, chloro- i nitro-aniliny, chloro i nitro-anizydyny, chloro- i nitro-toluidyny, dalej naftaliminy, aminoantrachinony, amino-azo-związki, zasady aminowe jak dwuanizydyna, dwuchloro-benzydyna, eter dwu-amino-dwufenilowy, dwu-amino-azo- i azoksy-związki i inne.

Tego rodzaju połączenia monoacyloacetylowe, których dotychczas nie znano, otrzymuje się ogrzewając ester acetoctowy albo jego homologi lub analogi jak np. ester benzoilo-octowy z zasadami jednoaminowymi, które odpowiadają powyższej formule, szczególnie w obecności jakiegoś środka rozpuszczającego. Jako takie materiały wyjściowe wchodzi w grę: amino-azoksy-związki, które w danym razie mogą być substytuowane, związki aminoazowe np. amino-azo-benzol, jego homologi i analogi, jak również jego produkty podstawienia, które np. powstają przez sprzężenie połączenia dwu-azowego ze sprzęgalnym aminem, dalej takie, które powstają przez kombinowanie dwuazowych nitrowo lub acelaminowo substytuowanych zasad aminowych z fenolami lub ciałami, które zawierają sprzęgalną grupę metylenową, jak np. metylo-fenilo-pyrazolony i pochodne β -ketonaldehydu, jak pochodne kwasu aceto-octowego, acetyloaceton i t. d.,—i następującą redukcję względnie zmydlanie. Jako przedstawicieli grupy zawierającej pięciocłonową resztę pierścienia heteroaromatycznego wymienia się dla przykładu fenilo-pseudo-azimino-benzole, fenilo-benzotiazole i fenilo-benzimidazole.

Przykład I. 25,5 części o-chloroaniliny dwuazuje się w znany sposób i roztwór dwuazowy miesza się z roztworem 64,5 części aceto-acetylo-4-amino-4¹-chloro-azobenzolu w wodnym ługu, który zadano potrzebną ilością octanu sodowego. Po ukończeniu sprzężenia barwnik odsacza się, do-

brze myje i rozciera na pastę. Ze zwykłymi składnikami daje on żółty lak o bardzo dobrej odporności.

Przykład II. Roztwór dwuazowy otrzymany w sposób znany z 16,2 części 2,5-dwuchloro-aniliny rozpuszcza się dobrze mieszając do zawiesiny wodnej 34 części acetacetylo-dehydro-tiotoluidyny, przyrządzonej przez rozpuszczenie jej w rozcieńczonym ługu i powtórne strącenie z rozcieńczonym kwasem octowym. Barwnik wydziela się w żółtych kłaczkach i po ukończeniu sprzężenia filtruje się i myje aż do zubożenia i używa się w postaci pasty zmieszanej ze zwykłymi składnikami tworzy żółty lak o wielkiej odporności.

Przykład III. (Wytwarzanie barwnika na włóknie). Dobrze wygotowane i wysuszone nici impregnuje się roztworem: 10 g aceto-acetylo-4-amino-azo-benzolu lub 10 g aceto-acetylo-4-amino-3¹-nitro-azobenzolu, 15 cm³ ługu sodowego 34° Bé i 20 cm³ oleju tureckiego dobrze wyciska, i nie susząc, wywołuje się roztworem dwuazowym (złagodczonym octanem), który zawiera 3 g 5-nitro-1,2-toluidyny w litrze.

Otrzymuje się w ten sposób z acetoacetylo-4-amino-azobenzolu żółty barwnik, z aceto-acetylo-4-amino-3¹-nitroazobenzolu barwnik żółty z odcieniem czerwonym, barwniki czyste o bardzo dużej trwałości.

Przykład IV. Dobrze wygotowane i wysuszone nici impregnuje się roztworem: 10 g aceto-acetylo-4¹-amino-benzolo-azo-1-fenilo-3-metylo-3-pyrazolonu lub 10 g aceto-acetylo-4¹-amino-benzolo-azo-*p*-krezolu, 15 cm³ ługu sodowego 34° Bé i 20 cm³ oleju tureckiego, wyciska gruntownie i bez suszenia wywołuje w roztworze połączenie dwuazowego osłabionego octanem, który zawiera 3 g 5-chlor-1,2-toluidyny w litrze.

Otrzymuje się z aceto-acetylo-4¹-amino-benzolo-azo-1-fenilo-3-metylo-3-pyrazolonu czyste barwy pomarańczowożółte, z aceto-

acetylo - 4¹ - amino - benzolo-azo-*p*-krezolu
 żółte barwy o dużej odporności.

Przez miedziowanie lub chromowanie to-
 ny stają się bardziej brunatne i odporność
 się zwiększa.

Przykład V. Dobrze wygotowane i wy-
 suszone nici impregnuje się roztworem 10
 g aceto-acetylo-dehydro-tio-toluidyny, 15
 cm³ ługu sodowego 34^o Bé i 20 cm³ oleju
 tureckiego w 1 l wyciska się dokładnie
 i nie susząc wywołuje w roztworze dwu-
 azowym osłabionym octanem, który zawiera
 2,8 g *o*-nitroaniliny w 1 l.

Otrzymuje się w ten sposób czyste żółte

barwy o czerwonym odcieniu i bardzo od-
 porne.

Nowe te barwniki można również wy-
 twarzać przez nadrukowanie roztworu dwu-
 azowego na podgruntowany towar w zna-
 ny sposób, jak również metodami, stosowa-
 nemi przy nitrozaminie drukowym.

W tenże sposób może być przeprowa-
 dzane postępowanie z innymi połączenia-
 mi acylacetylowego np. pochodne benzoilo-
 acetylowe.

W następującej tablicy zestawione są
 odcienie niektórych barwników otrzyma-
 nych niniejszym sposobem.

Dwuazozwiązek z:	sprzężony z:	odcień:
<i>o</i> -chloro-anilina	aceto-acetylo-4-amino-azo-benzol	żółty
5-chloro-1.2-toluidyna	dto	"
5-nitro-1.2-toluidyna	dto (przykład 3.)	"
4-nitro-1-naftylamin	dto	oliwkowo-żółty
<i>o</i> -amino-azo-toluol	dto	pomarańczowy
α -amino-antrachinon	dto	pomarańczowo-żółty
dwu - anizydyna	dto	żółto-brunatny
<i>o</i> -amino-fenilo-eter	aceto - acetylo-4-amino-azoksy-benzol	żółty z ziel. odc.
5-nitro-1.2-toluidyna	dto	cytrynowo-żółty
3-nitro-1.4-toluidyna	dto	żółty
3-amino-antrachinon		pomarańczowo-żółty
<i>o</i> -chloranilina	aceto - acetylo-4-amino-4 ¹ -chloro-azobenzol (przykład 1)	żółty
2.5-dwuchloranilina	dto	"
4-chloro-1.2-toluidyny	dto	"
<i>o</i> -nitro-anilina	dto	"
5-nitro-1.2 toluidyna	dto	"
<i>o</i> -amino-azo-toluol	dto	pomarańczowy
α -amino-antrachinon	dto	pomarańczowo-żółty
<i>o</i> -chloro-anilina	aceto-acetylo-4-amino-3 ¹ -nitro-azobenzol	żółty
2.5-dwuchloro-anilina	aceto-acetylo-4-amino-3 ¹ -nitro-azobenzol	żółty
4-chloro-1.2-toluidyna	dto	"
<i>o</i> -nitro-anilina	dto	"
5-nitro-1.2-toluidyna	dto (przykład 3)	żółty z pom. odc.
<i>o</i> -amino-azo toluol	dto	pomarańczowy
α -amino-antrachinon	dto	pomarańczowo-żółty
<i>p</i> -toluidyna	aceto-acetylo- <i>o</i> -amino-azo-toluol	żółty
<i>o</i> -chloro-anilina	dto	"
4-chloro-1.3-toluidyna	dto	"
4-chloro-1.2-anizydyna	dto	"

Dwuazozwiązek z:

sprzężony z:

odcień:

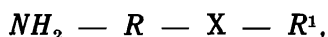
<i>o</i> -nitro-anilina	aceto-acetylo- <i>o</i> -amino-azo-toluol	żółty z odc. czerw.
5-nitro-1.2-toluidyna	dto	czerwonawo-żółty
4-nitro-1-naftylamin	dto	brun. oliwkowo-żółty
<i>m</i> -amino-azo-toluol	dto	oliwkowo-żółty
3-amino-antrachinon	dto	pomarańczowo-żółty
<i>o</i> -chloranilina	aceto-acetylo-4-amino-1-fenilo-azonaftalina	czerwono-żółty
4-chlor-1.3-toluidyny	dto	"
4-chlor-2-nitroanilina	dto	żółto-pomarańczowy
5-nitro-1.2-toluidyna	dto	pomarańczowo-żółty
<i>m</i> -amino-azo-toluol	dto	pomarańczowy
<i>o</i> -feńetol-azo-naftylamin	dto	czerwony
<i>o</i> -amino-fenilo-eter	aceto-acetylo-4'-amino-2'-metylo-fenilo-azo-1-naftalin	żółty
6-chloro-1.2-toluidyna	dto	"
<i>o</i> -nitro-anilina	dto	czerwonawo-żółty
<i>o</i> -chloro-anilina	aceto-acetylo-4'-amido-benzolo-azo-3-metylo-1-fenilo-5-pyrazolon	"
2.5-dwuchloro-anilina	dto	"
2-chloro-4-nitro-anilina	dto	pomarańczowy
<i>o</i> -nitro-anilina	dto	czerwonawo-żółty
5-chloro-1.2-toluidyna	dto (przykład 4)	pomarańczowo-żółty
4-nitro-1.2-anizydyna	aceto-acetylo-4'-amido-benzolo-azo-3-metylo-1-fenilo-5-pyrazolon	pomarańczowo-żółty
5-nitro-1.2-toluidyna	dto	pomarańczowy
4-nitro-1-naftylamin	dto	żółtawo-brunatny
<i>o</i> -amino-azo-toluol	dto	brunatnawo-pomar.
<i>o</i> -chloro-anilina	aceto-acetylo-4'-amino-benzolo-azo- <i>p</i> -krezol	żółty
2.5-dwuchloro-anilina	dto	"
5-nitro-1.2-toluidyna	dto	żółty z odc. pomar.
5-chloro-1.2-toluidyna	dto (przykład 4)	żółty
<i>o</i> -amino-azo-toluol	dto	pomarańczowy
α -amino-antrachinon	dto	brunatnawo-pomar.
<i>o</i> -nitro-anilina	aceto-acetylo-dehydro-tio-toluidyna (przykład 5)	żółty z odc. czerw.
<i>o</i> -chloroanilina	dto	" " ziel.
5-chloro-1.2-toluidyna	dto	czerw. cytryn. żółty
5-nitro-1.2-toluidyna	dto	" żółty
<i>o</i> -amino-azo-toluol	dto	żółto-pomarańcz.
α -amino-antrachinon	dto	brunat. żółty-orange

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania nierozpuszczalnych w wodzie barwników azowych, opisa-

ny w patencie Nr 2554, znamieny tem, że połączenia dwuazowe, czteroazowe lub dwuazowe, które nie posiadają grupy sulfonowej ani karboksylowej sprzęga się z

połączeniami jedno-acylo-acetylowemi zasad aminowych o ogólnym wzorze



gdzie R oznacza resztę aryłową, R^1 —taką samą lub inną resztę aryłową lub resztę hetero-cyklową względnie niecyklową zawierającą grupę kwaśną metylenową, X — grupę azo- lub azoksy albo resztę pięcioczłonowego hetero-aromatycznego pierścienia.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1,

znamienna tem, że barwniki wytwarza się wprost na tkaninie, napawając materiał połączeniem jedno-acylo-acetylowem, jak pod 1 podano, i traktując następnie połączeniem dwuazowem, czteroazowem lub dwuazoazowem, które nie zawiera grupy sulfonowej ani karboksylowej.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.