

4

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51939

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 23.I.1961 (P 95 605)

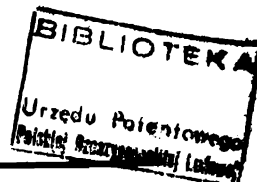
Pierwszeństwo: 28.I.1960 Szwajcaria

Opublikowano: 15.IX.1966

Kl. 22a, #62/50

MKP C 09 b 62/50

UKD



Właściciel patentu: CIBA Societe Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych kompleksowych związków miedziowych barwników o,o'-dwyhydroksyazonaftalenowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych kompleksowych związków miedziowych barwników o,o'-dwyhydroksyazonaftalenowych, które w postaci wolnych kwasów odpowiadają wzorowi 1, gdzie n oznacza liczbę całkowitą, wynoszącą najwyżej 3, X — grupę acyloaminową, Y — atom wodoru lub grupę kwasu sulfonowego, a Z — atom wodoru, grupę nitrową, atom chlorowca lub grupę acyloaminową, przy czym co najmniej jeden z symbolów X i Z oznacza zdolną do reakcji, alifatyczną resztę acyloaminową lub triazynyloaminową. Jako zdolną do reakcji, alifatyczną resztę acyloaminową rozumie się ugrupowanie, które przy rozszczepieniu wielokrotnego wiązania lub przy odszczepieniu luźno związanego podstawnika, zwłaszcza atomu chlorowca, może wiązać się chemicznie z grupami hydroksylowymi celulozy, a przede wszystkim związaną poprzez mostek azotowy resztę alifatycznego, β -chlorowcowanego i/lub α , β -nienasyconego kwasu karboksylowego, który zawiera najwyżej trzy lub w obecności atomu chlorowca najwyżej cztery atomy węgla. Jako zdolną do reakcji resztę triazynyloaminową rozumie się związany poprzez mostek azotowy rdzeń 1,3,5-triazynylowy, który zawiera także przynajmniej jeden, bezpośrednio związany i dający się odszczepiać podstawnik, zwłaszcza atom chlorowca.

Wynalazek dotyczy przede wszystkim związków wspomnianych barwników monoazowych z miedzią

2

typu 1:1, o ogólnym wzorze 2, w którym jeden z dwóch symbolów B oznacza atom wodoru, a drugi grupę SO_3H , A oznacza resztę 1,3,5-triazynylową, zawierającą przynajmniej jeden atom chlorowca, zaś n jest liczbą całą, dodatnią, nie większą niż 3.

Nowe barwniki o,o'-dwyhydroksymonoazowe, zawierające miedź, otrzymuje się według wynalazku przez metalizowanie odpowiednich barwników o,o'-dwyhydroksyazowych nie zawierających metalu.

Przeznaczone do metalizowania barwniki o,o'-dwyhydroksymonoazowe otrzymuje się przez dwuazowanie kwasów 2-amino-1-hydroksynaftalenosulfonowych, na przykład kwasu 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4,8-dwusulfonowego, kwasu 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4- lub 5-sulfonowego lub kwasu 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4,6,8-trójsulfonowego, a następnie sprężanie z kwasami 1-hydroksynaftalenosulfonowymi, które w pozycji 8 zawierają zdolną do reakcji grupę acyloaminową, której resztę acylową stanowi zwłaszcza reszta chlorowco-1,3,5-triazynylowa, jak na przykład reszta 4-chloro-6-amino-1,3,5-triazynylowa, lub reszta chlorowcopropionylowa, jak na przykład reszta β -chloropropionylowa, względnie reszta akryloiloowa. Barwniki te można także otrzymywać przez acylowanie barwników o,o'-dwyhydroksymonoazowych, nie zawierających czynnej reszty acylowej, otrzymanych na przykład przez odmiedziowanie. Miedziowanie barwników o,o'-dwyhydroksymo-

noazowych odbywa się znanym sposobem, oczywiście w warunkach pozwalających na uniknięcie utraty reszty acylowej.

Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku są barwnikami nowymi. Są to cenne barwniki, nadające się do barwienia i drukowania najróżniejszych materiałów o budowie włóknistej, jak celuloza, celuloza regenerowana, na przykład wiskoza, len, a zwłaszcza bawełna. Nadają się one do barwienia tak zwaną metodą bezpośrednią, a zwłaszcza przez drukowanie lub metodą napawania, gdy barwnik nanosi się na materiał i utrwała w obecności alkali, ewentualnie przy stosowaniu ogrzewania, na przykład przez parowanie.

Wybarwienia na włóknach celulozowych, otrzymane przy użyciu barwników według wynalazku, wyróżniają się z reguły dobrą odpornością na światło, a przede wszystkim bardzo dobrą odpornością na pranie.

W poniżej podanych przykładach części, o ile nie jest to podane inaczej, oznaczają części wagowe, procenty — procenty wagowe, temperatury zaś są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 78,7 części wagowych czterobasowej soli barwnika aminoazowego o wzorze 3, otrzymanego przez sprzęgnięcie zdwuazowanego kwasu 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4,8-dwusulfonowego z kwasem 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowym w obecności wodorotlenku wapniowego, rozpuszcza się w wodzie. Do roztworu dodaje się, mieszając, roztwór 19 części wagowych chlorku cyjanurowego w 80 częściach wagowych acetonu. Mieszaninę miesza się przez 1—2 godzin, utrzymując temperaturę 5°C, przy czym dodaje się kroplami rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego, aby odczyn roztworu był słabo kwaśny na papier lakmusowy, to jest aby wartość pH wynosiła 5—5,5. Następnie dodaje się 50 części wagowych 10-procentowego roztworu amoniaku i miesza przez 2 godziny w temperaturze 30—35°C. W celu przeprowadzenia procesu miedziowania dodaje się roztwór wodnoamoniakalny siarczynu miedziowego, sporządzony z 26 części wagowych siarczynu miedziowego i 50 części wagowych stężonego roztworu amoniaku i utrzymuje przez około 30 minut w temperaturze 30°C. Barwnik wysala się i odsacza. Barwi on włókna celulozowe na odcienie czerwono-niebieskie.

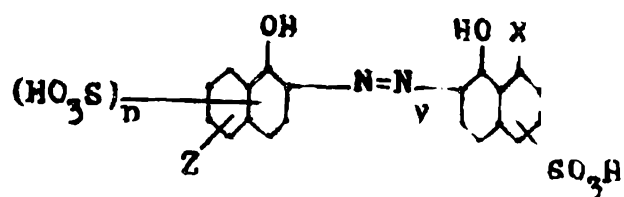
Zamiast prowadzić amidowanie i miedziowanie kolejno, w dwóch stadiach, jak podano wyżej, można obie te reakcje przeprowadzać równocześnie, dodając do otrzymanego związku dwuchlorotrójazynowego roztwór siarczynu miedziowego z dużą zawartością amoniaku i mieszać 2—3 godzin w podanej wyżej temperaturze.

Przykład II. Jeżeli zamiast powyżej określonego wyjściowego barwnika azowego stosuje się równoważną ilość otrzymanego przez sprzęgnięcie zdwuazowanego kwasu 2-amino-1-hydroksynaftaleno-4,6,8-trójsulfonowego lub zdwuazowanego kwasu 6-nitro-2-amino-1-hydroksynaftalenu-4,8-dwusulfonowego lub zdwuazowanego kwasu 6-chloro-2-amino-1-hydroksynaftaleno-4,8-dwusulfonowego azobarwnika wytworzonego z kwasem 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowym i postępuje się dalej jak to już wskazano, wówczas otrzymuje się podobne kompleksy miedziowe, które barwią celulozę na odcienie czerwono-niebieskie.

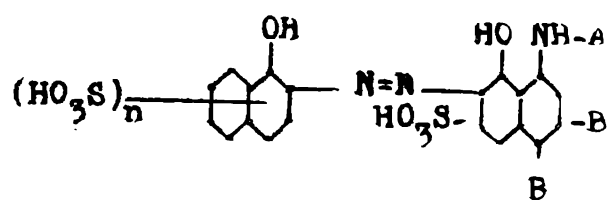
Przykład III. Jeżeli jako wyjściowy barwnik azowy stosuje się barwniki podane w przykładach I i II i kondensuje się je zamiast z 19 częściami chlorku cyjanurowego z równoważną ilością chlorku kwasu akrylowego lub chlorku kwasu chloroakrylowego lub chlorku kwasu chloropropionowego lub też chlorku kwasu dwuchloropropionowego oraz następnie miedziuje według danych podanych w przykładzie I, wówczas otrzymuje się podobne kompleksy miedziowe, które barwią celulozę na odcienie czerwono-niebieskie.

Zastrzeżenie patentowe

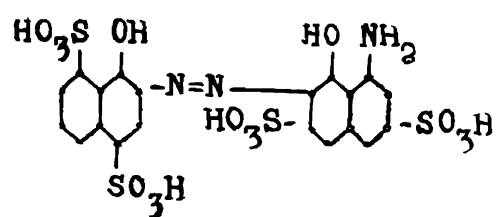
Sposób wytwarzania nowych kompleksowych związków miedziowych barwników o,o'-dwyhydroksyzonaftalenowych, które w postaci wolnych kwasów odpowiadają wzorowi 1, gdzie n oznacza liczbę całkowitą, wynoszącą najwyżej 3, X — oznacza zdolną do reakcji alifatyczną resztę acyloaminową lub triazynylobaminową, Y — oznacza atom wodoru lub grupę kwasu sulfonowego, a Z — atom wodoru, grupę nitrową lub atom chlorowca, z tymi, że barwniki o podanym wzorze traktuje się środkami oddającymi miedź.



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3