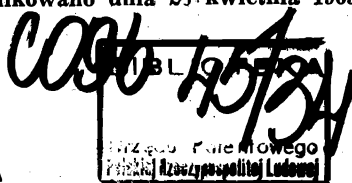


Opublikowano dnia 20 kwietnia 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46820

 Kl. 22 a, ^{45/34}
 Kl. internat. C 09 b

Politechnika Łódzka*)
 Katedra Technologii Barwników
 Łódź, Polska

Sposób wytwarzania monoazowych barwników metalokompleksowych

Patent trwa od dnia 26 maja 1962 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania monoazowych barwników metalokompleksowych typu 1:2, w których składnikiem biernym jest 2-naftyloamino-8-sulfonamid lub jego pochodne.

Jak wiadomo, monoazowe barwniki metalokompleksowe otrzymuje się przez sprzęganie zdwuazowanego 2-aminofenolu, lub jego pochodnych, z odpowiednimi składnikami biernymi, np. z pirazonami, 2-naftolem, 2-naftyloaminą lub ich pochodnymi, sprzęgającymi się w położenie orto do auksochromu z wytwarzaniem się układu lakotwórczego.

Proces sprzęgania się zdwuazowanych pochodnych 2-aminofenolu z 2-naftyloaminą lub

jej pochodnymi, przebiega bardzo powoli, bo w ciągu kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu godzin, przy tym reakcję sprzęgania z wymienionymi składnikami biernymi prowadzi się w temperaturach podwyższonych, niekiedy nawet do 40 — 45°C. Tak długi czas reakcji sprzęgania, w szczególności w podwyższonej temperaturze, powoduje częściowy rozkład składnika czynnego, co pociąga za sobą nie tylko zmniejszenie wydajności reakcji, lecz także zanieczyszczanie się produktami rozkładu dwuazozwiązku utworzonego barwnika monoazowego. Pociąga to za sobą konieczność dodatkowego oczyszczania produktu sprzęgania. W celu zwiększenia trwałości składnika czynnego, do mieszaniny reakcyjnej dodaje się kwasy naftalenosulfonowe, lecz dodatek ten tylko w nieznacznym stopniu spełnia swoje zadanie.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są doc. dr Wincenty Wojtkiewicz, mgr inż. Zdzisław Jankowski.

Znane są również sposoby wytwarzania monoazowych barwników metalokompleksowych typu 1 : 2, w których jako składniki czynne służące do otrzymywania wyjściowego barwnika, monoazowego stosuje się o-anizydynę lub jej pochodne. W tych przypadkach proces „metalizowania” wyżej wymienionych barwników monoazowych przeprowadza się w środowisku kosztownych rozpuszczalników organicznych, jak glikol, formamid lub pirydyna, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturach 120 — 160°C, a w niektórych przypadkach pod zwiększonym ciśnieniem, co pociąga za sobą konieczność stosowania skomplikowanej i kosztownej aparatury.

Znane są również barwniki metalokompleksowe typu 1 : 2, wytwarzane przez „metalizowanie” kombinacji barwników monoazowych, w których składnikami biernymi są 2-naftyloamino-5-6- lub 7-sulfonamidy. Zdwuazowane pochodne 2-aminofenolu sprzęgają się z wymienionymi składnikami biernymi w zwykły sposób, nie sprzęgają się natomiast z 2-naftyloamino-8-sulfonamidem, ponieważ z jednej strony energia sprzęgania składników czynnych występujących w postaci dwuazotlenków jest zbyt niska, z drugiej strony zdolność sprzęgania się 2-naftyloamino-8-sulfonamidu, w którym jedyne możliwe do sprzęgnięcia się położenie -1-, tj. orto do grupy aminowej, jest zdeaktywowane obecnością w położeniu -8- grupy sulfonamidowej, jest również bardzo mała.

Stwierdzono, że wyjściowe barwniki monoazowe, w których składnikiem biernym jest 2-naftyloamino-8-sulfonamid lub jego pochodne, można otrzymywać stosując do sprzęgania jako składnik czynny zdwuazowany arylosulfonylo-2-aminofenol lub jego pochodne, przy czym reakcja przebiega według wzorów 1 i 2.

We wzorach tych a, b, c oznaczają -H, -Cl, -Br, -CH₃, -NO₂; x, y, z oznaczają -H, -Cl, -Br, -O Alk, -NO₂, -SO₂NHCO₃, -SO₂NH₂, -SO₂CH₃ lub -SO₂N(Alk)₂ przy czym mogą zawierać jeden lub kilka takich samych albo różnych podstawników, a R oznacza -NH₂, -NHCH₃, -N(Alk)₂ lub alkil.

Po przeprowadzeniu reakcji sprzęgania utworzony związek monoazowy poddaje się hydrolizie, w celu odszczepienia grupy arylosulfonylowej i wytworzenia barwników o-hydroksy-o'-aminoazowych zdolnych do tworzenia związków kompleksowych z solami metali, przy czym reakcja przebiega według wzoru 3.

Otrzymane barwniki o-hydroksy-o'-aminoazowe poddaje się następnie procesowi „metalizowania” solami metali o zmiennej wartościowości, np. CoCl₂, CoSO₄, NiCl₂ lub FeSO₄, przy czym reakcja przebiega według wzoru 4, w którym Me oznacza atom metalu wyżej wymienionych soli.

Należy podkreślić, że synteza barwników monoazowych sposobem według wynalazku przebiega bardzo szybko, z dobrą wydajnością, a proces „metalizowania” przeprowadza się w środowisku wodnym. Reakcję zarówno hydrolizy jak i „metalizowania” według wzorów 3 i 4, prowadzi się w jednej operacji, bez potrzeby wydzielania produktu hydrolizy, tj. barwnika o-hydroksy-o'-aminoazowego.

W podanych niżej przykładach wyraz części oznacza część wagową.

Przykład I. 14,2 części benzenosulfonylo-4-chloro-2-aminofenolu rozpuszcza się w temperaturze 90°C w 75 częściach lodowatego kwasu octowego. Po oziębieniu roztworu do temperatury 40°C dodaje się 13,6 części 96%-owego kwasu siarkowego i 20 części wody. Roztwór oziębia się z zewnątrz lodem do temperatury 0°C i mieszając, wolno wkrapla się doń roztwór 3,45 części azotynu sodowego w 12 częściach wody, tak aby temperatura nie przekroczyła 0°C. Do otrzymanego siarczanu dwuazotowego wlewa się strumieniem oziębioną do temperatury 5°C zawiesinę chlorowodoru 2-naftyloamino-8-sulfonamidu, otrzymaną z 12,2 części 2-naftyloamino-8-sulfonamidu, 250 części wody i 15 części 30%-owego kwasu solnego. Po dodaniu zawiesiny chlorowodoru 2-naftyloamino-8-sulfonamidu miesza się w ciągu 0,5 godziny. Wytrącony żółto-brunatny barwnik odsącza się i przemycza 1000 częściami wody o temperaturze 80°C. Otrzymaną pastę rozbełtuje się w 300 częściach wody, dodaje 40 części 30%-owego roztworu ługu sodowego i ogrzewa się zawiesinę do 90 — 95°C. Barwnik stopniowo rozpuszcza się tworząc ciemno-czerwony roztwór, do którego w temperaturze 80°C wkrapla się roztwór 6,5 części CoCl₂ · 6 H₂O w 50 częściach wody i utrzymuje się w tych warunkach w ciągu 0,5 godziny. Utworzony barwnik metalokompleksowy wytrąca się przez dodanie 80 części soli kuchennej i po oziębieniu do temperatury 20°C odsącza i suszy. Otrzymuje się 30 części barwnika metalokompleksowego o wzorze 5. Barwnik ten barwi wełnę i włókna poliamidowe w kąpieli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolor szary,

a otrzymane wybarwienia wykazują bardzo dobre trwałości na światło i inne czynniki.

Przykład II. 16,4 części benzenosulfonylo-5-nitro-4-chloro-2-aminofenolu rozpuszcza się w temperaturze 90°C w 110 częściach lodowatego kwasu octowego. Po oziębieniu roztworu do temperatury 40°C dodaje się 27 części 96%-owego kwasu siarkowego oraz 20 części wody. Roztwór oziębia się z zewnątrz lodem do temperatury 0°C i dobrze mieszając wolno wkrapla się doń roztwór 3,45 części azotynu sodowego w 12 częściach wody, przestrzegając, aby temperatura nie przekroczyła 0°C. Do otrzymanego roztworu siarczanu dwuazoniowego benzeno-sulfonylo-5-nitro-4-chloro-2-aminofenolu, mieszając wlewa się oziębioną do temperatury 5°C zawiesinę chlorowodoru 2-naftyloamino-8-sulfonamidu, otrzymaną z 12,2 części 2-naftyloamino-8-sulfonamidu, 250 części wody z dodatkiem 15 części 30%-owego kwasu solnego. Po dodaniu zawiesiny chlorowodoru 2-naftyloamino-8-sulfonamidu, mieszaninę reakcyjną miesza się nadal przez 0,5 godziny. Wytrącony ciemno-czerwony barwnik monoazowy odsącza się i przemycwa 1200 częściami wody o temperaturze 80°C. Po odsączeniu i przemyciu, pastę barwnika rozbełtuje się w 300 częściach wody, dodaje 40 części 30%-owego ługu sodowego i ogrzewa do temperatury 90 — 95°C. Tworzy się ciemno-fioletowy roztwór, do którego w temperaturze 80°C wkrapla się roztwór 6,5 części $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ w 50 częściach wody. Po upływie 30 minut utworzony barwnik metalokompleksowy wysala się 100 częściami soli kuchennej i po oziębieniu do temperatury 20°C odsącza się go i suszy. Otrzymuje się 35 części barwnika metalokompleksowego o wzorze 6. Barwnik ten barwi wełnę i włókna poliamidowe w kąpeli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolor błękitny. Uzyskiwane wybarwienia, wykazują bardzo dobre trwałości na wszystkie czynniki.

Przykład III. Przygotowanie roztworu siarczanu dwuazoniowego benzenosulfonylo-5-nitro-4-chloro-2-aminofenolu przeprowadza się jak w przykładzie II. Do otrzymanego roztworu siarczanu dwuazoniowego benzenosulfonylo-5-nitro-4-chloro-2-aminofenolu mieszając wlewa się oziębioną do temperatury 5°C zawiesinę chlorowodoru 2-naftyloamino-8-sulfonometylo-

amidu, którą otrzymuje się przez rozpuszczenie w temperaturze 70°C 13,1 części 2-naftyloamino-8-sulfono-metyloamidu w 250 częściach wody z dodatkiem 15 części 30%-owego kwasu solnego i ochłodzeniu z zewnątrz do temperatury 5°C. Po dodaniu zawiesiny chlorowodoru 2-naftyloamino-8-sulfonometyloamidu, mieszaninę reakcyjną miesza się nadal w ciągu 0,5 godziny. Wytrącony ciemno-czerwony barwnik monoazowy odsącza się i przemycwa 1000 częściami wody o temperaturze 80°C. Po odsączeniu i przemyciu, pastę barwnika monoazowego rozbełtuje się w 300 częściach wody, dodaje 40 części 30%-owego ługu sodowego i ogrzewa do temperatury 95°C. Do utworzonego ciemnofioletowego roztworu w temperaturze 80°C wkrapla się roztwór 6,5 części $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ w 50 częściach wody. Po upływie 0,5 godziny utworzony barwnik metalokompleksowy wysala się 80 częściami soli kuchennej i po oziębieniu roztworu do temperatury 20°C odsącza się go i suszy. Otrzymuje się 32 części monoazowego barwnika metalokompleksowego o wzorze 7. Barwnik ten barwi wełnę i włókna poliamidowe w kąpeli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolor błękitny. Uzyskane wybarwienia wykazują bardzo dobre trwałości na światło i inne czynniki.

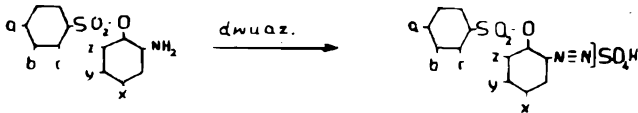
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania monoazowych barwników metalokompleksowych typu 1:2, znamieny tym, że zdwuazowany benzenosulfonylo-2-aminofenol lub jego pochodne sprzęga się z amidem kwasu 2-naftyloamino-8-sulfonowego lub jego pochodnym, po czym wytworzony barwnik monoazowy poddaje się hydrolizie, w celu odszczepienia grupy arylosulfonylowej, a następnie otrzymany barwnik o-hydroksyo-aminazowy traktuje się solami metali o zmiennej wartościowości, przy czym proces syntezy barwnika metalokompleksowego przebiega według wzorów 1 — 4.

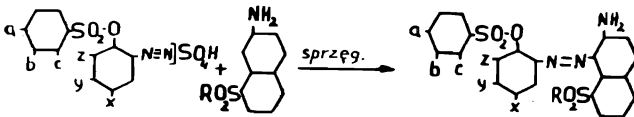
Politechnika Łódzka
Katedra Technologii
Barwników

Zastępca: mgr inż. Aleksander Samujłło
rzecznik patentowy

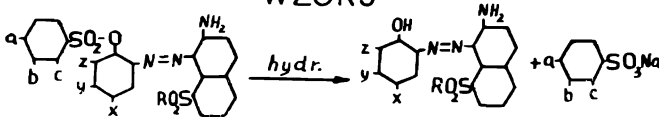
WZÓR 1



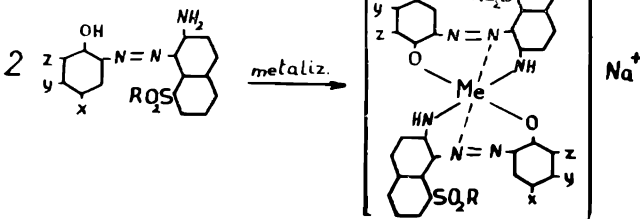
WZÓR 2



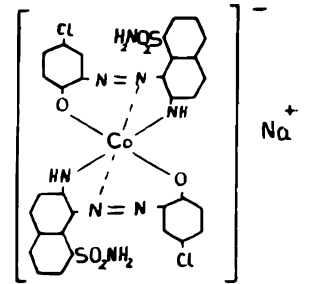
WZÓR 3



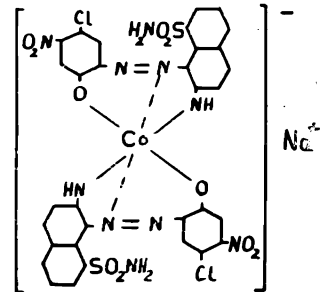
WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6



WZÓR 7

