

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

120 060

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.04.79 (P. 215076)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.80

Opis patentowy opublikowano: 25.10.1983

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ C09B 45/02

Twórcy wynalazku: Witold Hahn, Janusz Osiński

Uprawniony z patentu: Pabianickie Zakłady Farmaceutyczne „POLFA”,
Pabianice (Polska)

Sposób wytwarzania barwników azowych metalokompleksowych typu 1:2 zawierających chrom lub kobalt

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników azowych metalokompleksowych typu 1:2 zawierających chrom lub kobalt przeznaczonych do barwienia włókien proteinowych, poliamidowych i skóry z obojętnych lub słabo kwaśnych kąpieli barwiących.

Barwniki azowe metalokompleksowe typu 1:2 otrzymuje się działaniem połączeń odpowiednich metali na związki o,o'-dihydroksy-, o-hydroksy-o'-amino- i o-hydroksy-o'-karboksyzowe. Tworzenie się kompleksów z metalami zachodzi również przy zastosowaniu innych związków posiadających w odpowiednim położeniu ruchliwy atom wodoru zdolny do odszczepienia w reakcji metalizowania. Znany jest z opisu angielskiego patentu nr 951113 sposób otrzymywania barwników azowych metalokompleksowych typu 1:2 opartych na pochodnych pirazolo-/2,3-a/-benzimidazolu i pirazolo-/3,2-b/-chinazolonu. Jako aminy są stosowane pochodne 2-aminofenolu zawierające w cząsteczce takie podstawniki jak chlor, grupa niotrowa, sulfonowa, sulfonamidowa i jej podstawione alkilowe, grupa karboksylowa i metoksylo-

Przykładami pochodnych pirazolo-/2,3-a/-benzimidazolu i pirazolo-/3,2-b/-chinazolonu mogą być 2-metylopirazolo-/2,3-a/-benzimidazol, 2-karboksypirazolo-/2,3-a/-benzimidazol, kwas 2-metylopirazolo-/2,3-a/-benzimidazolo-5- i -6-sulfonowy, 2,5-dwu-

2

metylopirazolo-/2,3-a/-benzimidazol, 2-metylopirazolo-/2,3-a/-benzimidazolo-5-sulfonamid lub 2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolon, 2-karboksypirazolo-/3,2-b/-chinazolon, 2-fenylpirazolo-/3,2-b/-chinazolon i kwas 2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolonu-6-sulfonowy. Pochodne 2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolonu, które mogą być zastosowane do otrzymywania tych barwników są znane z opisu angielskiego patentu nr 951114.

Obecnie stwierdzono, że można zastosować jako komponenty bierne do syntezy podobnych barwników monoazowych, poddawanych następnie metalizowaniu do odpowiednich kompleksów typu 1:2, nieznane dotychczas pochodne 2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolonu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że poddaje się metalizowaniu roztwór związku monoazowego uzyskanego w wyniku reakcji sprzęgania zdwuazowanej pochodnej 2-aminofenolu z komponentem biernym, pochodną 2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolonu. Wyjściowe związki monoazowe zawierają co najmniej jedną grupę sulfonamidową, N-alkilosulfonamidową lub hydroksyalkilosulfonamidową na jedną cząsteczkę barwnika. Grupa ta może być zawarta w komponentcie czynnym lub biernym. Jako komponenty czynne stosowane są pochodne 2-aminofenolu, zawierające w położeniach 4, 5 lub 6 grupę sulfonamidową, N-alkilosulfonamidową lub hydroksyalkilosulfonami-

dową np. 2-amino-4-sulfonamidofenol, 2-amino-5-sulfonamidofenol, 2-amino-4-metylosulfonamidofenol, 2-amino-4-hydroksyetylo-sulfonamidofenol, 2-amino-4-chloro-5-sulfonamidofenol, 2-amino-5-nitro-4-sulfonamidofenol, 2-amino-4-nitro-5-sulfonamidofenol, 2-amino-6-nitro-4-sulfonamidofenol, 2-amino-4-nitro-6-sulfonamidofenol itp. Komponentami biernymi są wówczas 7-bromo-2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolon, 7-chloro-2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolon, 7-metoksy-2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolon, 2,7-dwumetylopirazolo-/3,2-b/-chinazolon, 2-metylo-6-sulfonamidopirazolo-/3,2-b/-chinazolon.

Związki monoazowe otrzymuje się w zwykły sposób przez dwuazowanie komponentów czynnych i sprzęganie z odpowiednimi komponentami biernymi. Zawieszinę otrzymanych związków monoazowych bez konieczności odsączenia, poddaje się metalizowaniu, przy czym na 2 cząsteczki związku monoazowego przypada 1 gramoatom metalu, chromu lub kobaltu. Metalizowanie przeprowadza się znanymi sposobami np. działaniem dwuchromianu sodowego lub potasowego w obecności glukozy, oraz siarczanem amonowo-kobaltowym. Otrzymane barwniki metalokompleksowe wydzielają się z roztworu przez wysolenie i ewentualnie zobojętnienie kwasem solnym. Użytkowane według wynalazku barwniki wykazują zdolność równego krycia, dają wybarwienia charakteryzujące się czystymi odcieniami, posiadają dobrą rezerwę jedwabiu octanowego. Mogą służyć do barwienia wełny, włókien poliamidowych i skóry z obojętnych lub słabo kwaśnych kąpiel barwiących, a także sporządzanie kompozycji do barwienia półwełny. Wybarwienia odznaczają się dobrymi trwałościami użytkowymi.

Niżej podane przykłady wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu. W poniższych przykładach części wagowe oznaczają gramy, a części objętościowe mililitry.

Przykład I. 18,8 części wagowych 2-amino-4-sulfonamidofenolu rozpuszcza się w 16 częściach objętościowych 30%owego kwasu solnego i 200 częściach objętościowych wody o temp. 60°C, chłodzi lodem do temp. 5° i dwuazuje wkraplając 20 części objętościowych 5 n wodnego roztworu azotynu sodowego. Równocześnie rozpuszcza się 27,8 części wagowych 7-bromo-2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolonu w roztworze zawierającym 140 części objętościowych alkoholu etylowego, 30 części objętościowych 25%owego amoniaku i 15 części objętościowych 45%owego ługu sodowego o temp. 50°. Następnie do ochłodzonego do temp. 10° roztworu składnika biernego wlewa się zawieszinę zdwuazowanego 2-amino-4-sulfonamidofenolu i miesza przez 5 godz. do zakończenia sprzęgania. Zawieszinę otrzymanego związku monoazowego podgrzewa się do temp. 95° i mieszając wkrapla roztwór zawierający 7,8 części wagowych dwuchromianu sodowego ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i 14 części wagowych glukozy w 60 częściach objętościowych wody. Mieszaninę ogrzewa się 3 godz. w temperaturze wrzenia. Następnie chłodzi się do temp. 70°, dodaje 80 części wagowych chlorku sodowe-

go (10% w stosunku do objętości) i zobojętnia 15%owym kwasem solnym. Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia wydzielony barwnik odsącza się, przemywa 400 częściami objętościowymi 15%owego roztworu chlorku sodowego i suszy w temp. 80—90°.

Otrzymuje się 60 części wagowych ciemnobordowego proszku barwiącego wełnę, włókna poliamidowe i skórę z kąpeli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolor bordowoniebieski.

Przykład II. 47,7 części wagowych związku monoazowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego 2-amino-4-sulfonamidofenolu z 7-bromo-2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolonem w sposób opisany w przykładzie I, podgrzewa do temp. 75° i wkrapla 116 części objętościowych amoniakalnego roztworu siarczanu kobaltowego zawierającego 0,0576 mola kobaltu. Mieszaninę ogrzewa się 2 godz. w temp. 80—85°. Następnie chłodzi do temp. 70° i barwnik wydziela się, sączy i suszy w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 57 części wagowych ciemnobordowego proszku barwiącego wełnę, włókna poliamidowe i skórę z kąpeli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolor ciemnobrunatny.

Przykład III. 23,3 części wagowych 2-amino-6-nitro-4-sulfonamidofenolu rozpuszcza się w 6 częściach objętościowych 45%owego ługu sodowego i 200 częściach objętościowych wody o temp. 90°.

Do roztworu podczas mieszania dodaje się 40 części objętościowych 30%owego kwasu solnego, chłodzi lodem do temp. 5° i dwuazuje wkraplając 20 części objętościowych 5 n wodnego roztworu azotynu sodowego. Równocześnie rozpuszcza się 23,4 części wagowych 7-chloro-2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolonu w roztworze zawierającym 140 części objętościowych alkoholu etylowego, 30 części objętościowych 25%owego amoniaku i 15 części objętościowych 45%owego ługu sodowego o temp. 50°. Proces sprzęgania przeprowadza się w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymany związek monoazowy wydziela się przez wysolenie i zobojętnienie 15%owym kwasem solnym, następnie sączy się, suszy w temp. 80—90° i miele.

Osad barwnika monoazowego w postaci proszku, 100 części wagowych mocznika i 50 części objętościowych glikolu etylenowego ogrzewa się do temp. 100—105° i przy ciągłym mieszaniu dodaje 8,4 części wagowych chlorku chromu. Mieszaninę ogrzewa się 5 godz. w temp. 125—130°. Roztwór barwnika rozcieńcza się 300 częściami objętościowymi 4%owego roztworu wodorotlenku sodowego, wysala 50 częściami wagowymi chlorku sodowego (10% w stosunku do objętości) i zobojętnia 15%owym kwasem solnym. Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia, wydzielony barwnik odsącza się, przemywa 400 częściami objętościowymi 15%owego roztworu chlorku sodowego i suszy w temp. 80—90°. Otrzymuje się 50 części wagowych czarnofioletowego proszku barwiącego wełnę, włókna poliamidowe i skórę z kąpeli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolor fioletowy.

Przykład IV. 47,2 części wagowych związku moncazowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuzazowanego 2-amino-4- β -hydroksyetylo/-sulfonamidofenolu z 7-metoksy-2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolonem, metalizuje się, wydziela, sączy i suszy w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się 48 części wagowych czarnofioletowego proszku o dobrej rozpuszczalności w wodzie, barwiącego wełnę, włókna poliamidowe i skórę z kąpieli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolor czerwono-fioletowy.

Przykład V. Związek monoazowy w ilościach jak podano w przykładzie IV metalizuje się, wy-

składników czynnych ze składnikami biernymi, otrzymuje się barwniki barwiące wełnę, włókna poliamidowe i skórę z kąpieli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolory podane w tabeli 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników azowych metalokompleksowych typu 1:2, zawierających chrom lub kobalt, **znamienny tym**, że działa się związkami łatwo oddającymi metal na barwniki monoazowe o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku w którym X oznacza H, NO₂, SO₂NH₂;

Tabela 1

Przykład	Komponent czynny	Komponent bierny	Barwa	
			kompleks	
			Cr	Co
VI	2-amino-4-chloro-5-sulfonamidofenol	7-bromo-2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolon	fiolet	czerwone bordo
VII	2-amino-4-sulfonamidofenol	7-chloro-2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolon	czerwony fiolet	bordo
VIII	2-amino-4-chloro-5-sulfonamidofenol	— „ —	niebieski fiolet	czerwone bordo
IX	2-amino-4-sulfonamidofenol	2,7-dwumetylopirazolo-/3,2-b/-chinazolon	niebieskie bordo	—
X	2-amino-4-chloro-5-sulfonamidofenol	— „ —	czerwone bordo	—
XI	2-amino-4-chlorosulfonamidofenol	7-metoksy-2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolon	czerwony fiolet	czerwony brunat
XII	2-amino-4-chloro-5-sulfonamidofenol	— „ —	niebieski fiolet	niebieskie bordo
XIII	2-amino-6-nitro-4-sulfonamidofenol	7-amino-2-metylopirazolo-/3,2-b/-chinazolon	korynt	—
XIV	2-amino-4-chlorofenol	2-metylo-6-sulfonamidopirazolo-/3,2-b/-chinazolon	korynt	brunatne bordo
XV	2-amino-4-nitrofenol	— „ —	niebieskie bordo	żółta czerwień
XVI	2-amino-5-nitrofenol	— „ —	niebieski beż	niebieski brunat

dziela, sączy i suszy w sposób opisany w przykładzie II. Otrzymuje się 52 części wagowe brunatnego proszku o dobrej rozpuszczalności w wodzie, barwiącego wełnę, włókna poliamidowe i skórę z kąpieli obojętnej lub słabo kwaśnej na kolor czerwono-brunatny.

Postępując jak w przykładach I, II, IV i V, lecz poddając reakcji chromowania i kobaltowania związki monoazowe otrzymane przez sprzęganie

Y — H, Cl, NO₂, SO₂NH₂; Z — H, SO₂NH₂; W — NO₂; a D oznacza Br, Cl, CH₃, OCH₃, NH₂.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się barwniki, w których, gdy Z oznacza H, to D oznacza Br, Cl, CH₃, OCH₃, NH₂.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się barwniki w których, gdy Z oznacza SO₂NH₂, to D oznacza H.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się barwniki monoazowe, które zawierają najwyżej 2 grupy SO_2NH_2 lub jej pochodne.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na 1 cząsteczkę barwnika monoazowego stosuje się mniej aniżeli 1 atom chromu lub kobaltu.

