

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54830

Patent dodatkowy
do patentu

Kl 22 a, # 62/50

Zgłoszono: 23.I.1961 (P 111 325)

Pierwszeństwo: 28.I.1960 Szwajcaria

MKP C 09 b

62/50

Opublikowano: 15.III.1968

UKD

Właściciel patentu: Ciba Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

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

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków kompleksowych miedziowych barwników o,o'-dwyhydroksyazonaftalenowych, w postaci wolnych kwasów odpowiadających wzorowi 1, w którym 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 symboli X i Z oznacza reaktywną, alifatyczną resztę acyloaminową lub triazynyloaminową.

Reaktywna, alifatyczna reszta acyloaminowa oznacza 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, a w obecności atomu chlorowca najwyżej cztery atomy węgla.

Reaktywna reszta triazynyloaminowa oznacza tu związany poprzez mostek azotowy rdzeń 1,3,5-triazynyłowy, który zawiera także co najmniej jeden, bezpośrednio związany i dający się odszczepić podstawnik, zwłaszcza atom chlorowca.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania związków wspomnianych barwników monoazowych z

2

miedzią typu 1:1, a zwłaszcza związków z miedzią barwników monoazowych o wzorze 2, w którym jeden z dwóch symboli B oznacza atom wodoru, a drugą grupę SO_3H , A oznacza resztę 1,3,5-triazynyłową, zawierającą przynajmniej jeden atom chlorowca, a n jest liczbą całkowitą, dodatnią, nie większą niż 3.

Sposobem według wynalazku kompleksowe związki miedziowe barwników o,o'-dwyhydroksy-monoazowych odpowiadających w postaci wolnych kwasów wzorowi 1, w którym X, Y, Z i n mają wyżej podane znaczenie otrzymuje się przez traktowanie w środowisku utleniającym barwników monohydroksyazowych o wzorze 3, w którym X, Y, Z i n mają wyżej podane znaczenie środkami oddającymi miedź, na przykład octanem miedziowym lub siarczanem miedziowym, przy czym jako środek utleniający stosuje się na przykład nadtlenek wodoru.

Przeznaczone do miedziowania barwniki otrzymuje się z kwasów 2-aminonaftalenosulfonowych bez podstawników w pozycji 1, przez ich dwuazowanie i sprzęganie z kwasami 1-hydroksynaftalenosulfonowymi, zawierającymi w pozycji 8 reaktywną grupę acyloaminową, której resztę acylową stanowi na przykład reszta chlorowco-1,3,5-trójazynyłowa, reszta chlorowcopropionylowa lub reszta akryloilowa.

Jako kwasy 2-aminonaftalenosulfonowe, nie mające podstawników w pozycji stosuje się na przy-

kład: kwas 2-aminonaftaleno-4,8-, -4, 6- lub -5, 7-dwusulfonowy, kwas 2-aminonaftaleno-6,8-dwusulfonowy, kwas 2-aminonaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy, kwas 2-aminonaftaleno-5- lub -6-monosulfonowy, kwas 6-nitro-2-aminonaftaleno-4, 8-dwusulfonowy, kwas 6-chloro-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy, kwas 6-nitro-2-amino-naftaleno-8-sulfonowy i kwas 6-acetyloamino-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy.

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 zastosowaniu ogrzewania, na przykład przez parowanie.

Wybarwienia na włóknach celulozowych, otrzymane przy użyciu barwników według wynalazku, cechuje z reguły dobra odporność na światło, a przede wszystkim bardzo dobra odporność na pranie.

Przykład I. 34,8 części wagowych kwasu 6-nitro-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego rozpuszcza się w 100 częściach wagowych wody i zobojętnia węglanem sodowym. Roztwór traktuje się 7 częściami wagowymi azotynu sodowego i wlewa do mieszaniny, zawierającej 30 części wagowych 30% kwasu solnego i 200 części wagowych wody z lodem. Otrzymany związek dwuazowy wlewa się do zawierającego węglan sodowy roztworu 52,4 części wagowych drugorzędowego produktu kondensacji kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, aniliny i chlorku cyjanurowego. Po zakończonym sprzęganiu barwnik wysala się, odsadza i rozpuszcza w 2000 części wagowych wody.

Do otrzymanego roztworu dodaje się 1 część wagową kwasu octowego, 30 części wagowych krystalicznego octanu sodowego i 100 części objętościowych jednomolarnego roztworu siarczanu miedziowego. Utrzymując temperaturę 40–50°C wkrapla się następnie w ciągu 2 godzin około 400 części objętościowych 8% roztworu wodnego nadtlenu wodoru. Występuje przy tym silne przesunięcie zabarwienia od fioletowoczerwonego w kierunku niebieskiego. Reakcja jest zakończona, gdy dodawanie dalszych ilości nadtlenu wodoru nie powoduje już zmiany zabarwienia. Utworzony barwnik, będący kompleksowym związkiem miedzi, zawierającym w triazynie ruchliwy atom chloru, wysala się chlorkiem sodowym, odsadza i suszy. Barwi on włókna celulozowe na odcienie zielonkawoniebieskie, nieco przytłumione. Wybarwienie jest trwałe na światło i bardzo odporne na pranie.

Jeżeli zamiast kwasu 6-nitro-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego stosuje się składniki dwuazowe podane w kolumnie I poniższej tabelki, a zamiast podanego wyżej produktu kondensacji składniki sprzęgania wymienione w kolumnie II

tabeli, wówczas otrzymuje się kompleksowe związki miedziowe, które barwią bawełnę na odcienie, podane w kolumnie III tej tabeli.

5	I		II	III
10	1.	Kwas 2-amino-naftaleno-6-sulfonowy	Kwas 1-4'-fenyloamino-8'-chloro-1',3',5'-triazynyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6,3''-trójsulfonowy	czerwona wo-niebieski
15	2.	Kwas-2-amino-naftaleno-8-sulfonowy	Kwas 1/4'-fenyloamino-6'-chloro-1',3',5'-triazynyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6,3''-trójsulfonowy	—, —
20	3.	Kwas-2-amino-naftaleno-4,6,8-trójsulfonowy	Kwas 1-4'-fenyloamino-6'-chloro-1',3',5'-triazynyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	niebieski

Przykład II. 34,8 części kwasu 6-nitro-2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego rozpuszcza się w 100 częściach wagowych wody i zobojętnia węglanem sodowym. Otrzymany roztwór zadaje się 7 częściami wagowymi azotynu sodowego wlewa się do mieszaniny 30 części wagowych 30% kwasu solnego i 200 części wagowych wody z lodem.

Otrzymany związek dwuazowy wlewa się do zawierającego węglan sodowy roztworu 44,4 części wagowych kwasu 1-β-chloropropionyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego. Po zakończeniu sprzęgania barwnik wysala się odsadza i rozpuszcza w 2000 części wagowych wody. Do otrzymanego roztworu dodaje się 1 część wagową kwasu octowego, 30 części wagowych krystalicznego octanu sodowego i 100 części objętościowych jednomolarnego roztworu wodnego siarczanu miedziowego. W temperaturze 40–50°C wkrapla się w ciągu 2 godzin około 400 części objętościowych 65% roztworu nadtlenu wodoru. Następuje przy tym silne przesunięcie zabarwienia od fioletowoczerwonego do niebieskiego. Reakcja jest zakończona, gdy nie występuje więcej zmiany zabarwienia w trakcie dodawania nadtlenu wodoru.

Utworzony barwnik będący związkiem kompleksowym miedzi wydziela się za pomocą chlorku sodowego, odsadza i suszy. Barwi on włókna celulozowe na odcienie zielonkawoniebieskie, nieco przytłumione. Wybarwienie jest odporne na światło i wybitnie odporne na pranie.

Jeśli zamiast kwasu 1-β-chloropropionyloamino-8-hydroksynaftaleno-3, 6-dwusulfonowego zastosuje się odpowiednie ilości kwasu 1,α,β-dwuchloropropionyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, kwasu 1-akryloyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, kwasu 1,α,β-dwubromopropionyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, kwasu 1-β-bromopropionyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, kwasu 1-α-chloroakryloyloamino-8-hydroksynafta-

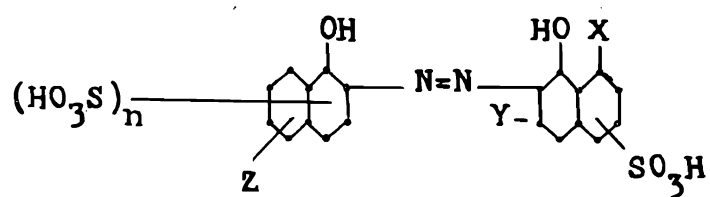
leno-3,6-dwusulfonowego lub 1-bromoakryloilo-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, to otrzymuje się barwniki o podobnych odcieniach i właściwościach.

Zastrzeżenia patentowe

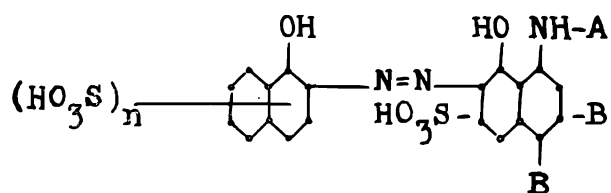
1. Sposób wytwarzania nowych związków kompleksowych miedziowych barwników o,o'-dwu-
hydroksyazonaftalenowych, odpowiadających w
postaci wolnych kwasów wzorowi 1, w którym
n oznacza liczbę całkowitą, wynoszącą najwy-
żej 3, X — grupę acyloaminową, X — atom
wodoru lub grupę kwasu sulfonowego, a Z —
atom wodoru, grupę nitrową, atom chlorowca

lub grupę acyloaminową, przy czym co naj-
mniej jeden z symboli X i Z oznacza reaktyw-
ną alifatyczną resztę acyloaminową lub tria-
zynyloaminową, **znamienny tym**, że barwniki
monohydroksyazonaftalenowe o wzorze 3, w
którym n, X, Y i Z mają wyżej podane zna-
czenia, traktuje się środkami oddającymi miedź,
w obecności środków utleniających.

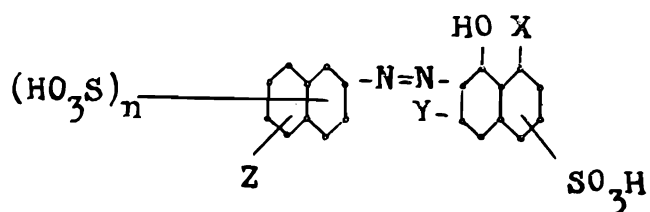
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
barwniki monoazowe o wzorze 4, w którym W
oznacza resztę 1,3,5-triazynyłową, zawierającą
przynajmniej jeden atom chlorowca, a n jest
całkowitą liczbą dodatnią nie większą niż 3,
poddaje się miedziowaniu w środowisku utle-
niającym.



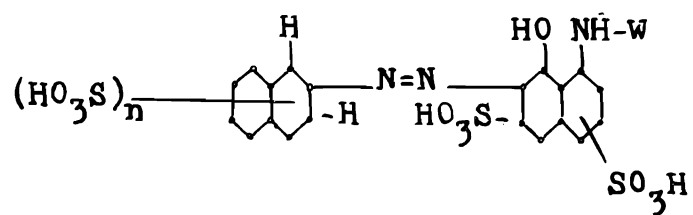
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4