

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

112062

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.04.79 (P. 215225)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.02.80

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1981

Int. Cl.³ C09B 29/00

CZYTELNIJA

Urzedu Patentowego
(ul. Długa 10, 00-000 Warszawa)

Twórcy wynalazku: Mirosław Muszyński, Chrystian Przybylski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników
„Organika”, Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania nowych barwników monoazowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych barwników monoazowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, chloru, grupę alkilową, alkoksylową lub hydroksylową, R₁ oznacza grupy: hydroksylową, aminową, alkiloaminową, aryloaminową w położeniu orto- do grupy azowej, R₂ oznacza atom wodoru lub grupę sulfonową, R₃ — atom wodoru albo grupy: hydroksylową, aminową, acyloaminową, aryloaminową lub sulfonamidoarylową, a R₄ oznacza atom wodoru bądź grupy: sulfonową, aminową, acyloaminową, alkiloaminową lub aryloaminową.

Znane barwniki monoazowe przydatne do barwienia włókien proteinowych i poliamidowych na kolor żółty o odcieniu czerwonym otrzymuje się na drodze sprzęgania zdwuazowanych pochodnych 4-amino-4'-nitro-2'-sulfodwufenyloamin z fenolami, krezolami, ksylenolami lub pochodnymi naftalenu, a następnie przez ewentualną estryfikację grupy hydroksylowej sulfochlorkami aryłowymi.

Sposobem według wynalazku zdwuazowaną pochodną 4-amino-4'-sulfo-2'-nitrodwufenyloaminy o ogólnym wzorze 2, w którym R ma podane uprzednio znaczenie, poddaje się sprzęganiu ze składnikiem biernym, pochodną naftalenu o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają znaczenia wyżej podane, uzyskując czerwienie, fiolety, brunaty, błękity o odcieniu zielonym, które barwią włókna proteinowe i poliamidowe bądź jako barwniki jednorodne bądź w mieszaninach z innymi barwnikami zawierającymi co najmniej jedną grupę sulfonową, na drodze wyczerpywania z kwaśnej kąpeli przy ewentualnym zastosowaniu taniny lub emetyku celem utrwalenia wybarwień. Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki monoazowe barwią również skórę.

Ponadto barwniki monoazowe otrzymane sposobem według wynalazku w stosunku do znanych barwników monoazowych opartych na pochodnych 4-amino-4'-nitro-2'-sulfodwufenyloaminy wykazują nieoczekiwany efekt batochromowy.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury są podane w skali Celsjusza:

Przykład I. 30,9 Części 4-amino-4'-sulfo-2-nitrodwufenyloaminy rozpuszcza się w 500 częściach wody z dodatkiem 4,4 części wodorotlenku sodu, a następnie dodaje roztwór zawierający 7,1 części azotynu

sodu i 25 części wody. Tak otrzymany roztwór wkrapla się w czasie 30–40 minut w temperaturze 10–15° do mieszaniny składającej się z 30 części 36% kwasu solnego, 100 części lodu i 300 części wody, po czym całość miesza się przez 1 godzinę. Następnie otrzymaną żółtą zawiesinę związku dwuazoniowego wkrapla się w czasie 30 minut, w temperaturze 0–5° do roztworu składającego się z 14,4 części 2-naftolu, 10 części wodorotlenku sodu i 300 części wody z lodem. Barwnik wydziela się z mieszaniny reakcyjnej przez dodanie 50 części chlorku potasu, a następnie odsączenie. Po wysuszeniu osadu w temperaturze 80–90° otrzymuje się około 45 części barwnika w postaci proszku, barwiącego włókna proteinowe, poliamidowe i skórę na kolor czerwony.

Postępując sposobem opisanym w przykładzie I otrzymuje się szereg barwników o ogólnym wzorze 1, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, a które zostały zamieszczone w tabeli 1.

Tabela 1

Przy- kład	R podstaw- nik w aminie	R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ – podstawniki w otrzy- manym barwniku oraz ich położenie w pierścieniu naftalenowym				Barwa
		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	
II	H	1-OH	3-SO ₃ H	7-NHCOCH ₃	6-H	bordo
III	"	"	"	7-NHC ₆ H ₅	"	brunat
IV	OH	"	"	8-NHCOCH ₃	6-SO ₃ H	fiolet
V	CH ₃	"	"	"	"	"
VI	C ₂ H ₅	"	"	"	"	"
VII	Cl	"	"	7-NHC ₆ H ₅	6-H	brunat
VIII	"	"	"	7-NHC ₆ H ₅	"	"
IX	OCH ₃	"	4-SO ₃ H	h	H	czerwień
X	OC ₂ H ₅	"	"	"	"	"
XI	H	"	3-SO ₃ H	8-NHCOCH ₃	5-SO ₃ H	fiolet
XII	"	"	"	6-NH ₂	H	bordo
XIII	"	"	5-SO ₃ H	7-SO ₃ H	8-NH ₂	zielono- błękitny
XIV	"	"	3-SO ₃ H	H	6-NHCOCH ₃	czerwień
XV	"	"	"	"	7-NHC ₆ H ₅	"
XVI	"	"	"	"	7-NHC ₆ H ₅	"
XVII	"	2-NHC ₆ H ₅	H	5-OH	7-SO ₃ H	"

Przykład XVIII. Postępując w sposób analogiczny jak w przykładzie I, otrzymuje się żółtą zawiesinę związku dwuazoniowego, którą wkrapla się do zawiesiny składającej się z 8 części 1-hydroksy-3-sulfo-7-naftale-noaminy, 200 części wody i 2 części 36% kwasu solnego. Całość miesza się w ciągu 20 godzin, utrzymując temperaturę 5–10°, następnie podgrzewa do temperatury 80° i przy mieszaniu ciągłym utrzymuje się w tej temperaturze przez 2 godziny, po czym alkaliczuje się do pH = 9 100 częściami 10% wodnego roztworu węglanu sodu, wysala 100 częściami chlorku sodu i sący. Po wysuszeniu osadu w temperaturze 80–90° otrzymuje się 35 części barwnika w postaci proszku barwiącego włókna proteinowe, poliamidowe i skórę na kolor czerwony.

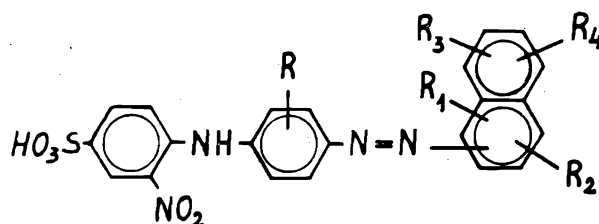
Postępując sposobem opisanym w przykładzie XVIII otrzymuje się szereg barwników o ogólnym wzorze 1, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie. Barwniki te zamieszczone w tabeli 2.

Tabela 2

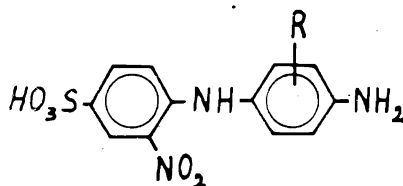
Przy- kład	R podstaw- nik w Barwa aminie	R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ – podstawniki w otrzy- manym barwniku oraz ich położenie w pierścieniu naftalenowym				Barwa
		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	
XIX	H	2-NH ₂	H	5-OH	7-SO ₃ H	czerwień
XX	"	2-NHC ₆ H ₅	"	"	"	brunat
XXI	CH ₃	2-NH ₂	"	"	"	czerwień
XXII	Cl	2-NHC ₆ H ₅	"	"	"	brunat
XXIII	H	1-NH ₂	3-SO ₃ H	8-NHCOCH ₃	6-SO ₃ H	czerwień
XXIV	"	1-OH	"	8-NHCO ₃ C ₆ H ₅	"	"

Zastrzeżenie patentowe

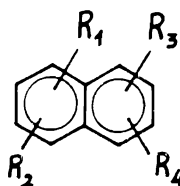
Sposób otrzymywania nowych barwników monoazowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom chloru, wodoru, grupę alkiłową, alkoksylową lub hydroksylową, R_1 oznacza grupy: hydroksylową, aminową, alkiloaminową, aryloaminową w położeniu orto-do grupy azowej, R_2 oznacza atom wodoru lub grupę sulfonową, R_3 – atom wodoru albo grupy: hydroksylową, aminową, acyloaminową, aryloaminową lub sulfonamidoarylową, a R_4 oznacza atom wodoru bądź grupy: sulfonową, aminową, acyloaminową, alkiloaminową lub aryloaminową na drodze sprzęgania zdwuazowanych pochodnych dwufenyloamin ze składnikami biernymi, pochodnymi naftalenu, z n a m i e n n y t y m, że jako pochodne dwufenyloamin stosuje się pochodne 4-amino-4'-sulfo-2'-nitrodwufenyloaminy o ogólnym wzorze 2, w którym R ma znaczenie wyżej podane, a jako składniki bierne pochodne naftalenu – związki o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają znaczenia podane uprzednio.



wzór 1



wzór 2



wzór 3