

Warszawa, 26 września 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 096 299/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23476.

Kl. 22 a, 29/06

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania barwników azowych.

Zgłoszono 14 maja 1935 r.

Udzielono 8 lipca 1936 r.

Pierwszeństwo: 15 maja 1934 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania barwników azowych i polega na tem, że zdwuazowane związki 2-amino-tiazolowe sprzęga się z aminami, sprzęgającymi się w położeniu para względem grupy aminowej, z takimi aminami włącznie, których atom azotu wchodzi w skład pierścienia hetero-cyklowego. Barwniki, dające się otrzymać w taki sposób, są szczególnie odpowiednie do barwienia estrów celulozy, jak jedwabiu z octanu celulozy, i dają naogół odcienie jasne, które dają się dobrze wytrawiać. O ile barwniki te zawierają pierwszorzędową grupę aminową, to można je dwuazować na włóknie i następnie wywoływać.

Przykład I. 18 części wagowych 6-me-

toksy-2-amino-benzotiazolu rozpuszcza się na ciepło w mieszaninie 50 części wagowych wody i 15 części wagowych kwasu mrówkowego, roztwór oziębia się i wprowadza do oziębionej mieszaniny 50 części wagowych wody i 110 części wagowych stężonego kwasu siarkowego. Siarczan amino-tiazolu wypada przytem w postaci gęstej papki. 6,9 części wagowych azotynu sodowego rozpuszcza się w 25 częściach wagowych wody i dodaje kroplami, mieszając, w temperaturze -10° do -5°C . Po zużyciu wszystkiego azotynu masę reakcyjną rozcieńcza się lodem i, chłodząc dalej oraz mieszając, wprowadza się 19,5 części wagowych dwuoksy-etylo-*m*-toluidyny, rozpuszczonej w 50 częściach wagowych wody

z małą ilością kwasu siarkowego. Po skończonym sprzęganiu, wytworzony osad mocno się odsysa, siarczan barwnika miesza się z dużą ilością wody, słabo alkalizuje sodą, ponownie odsącza i suszy. Barwnik ten barwi jedwab octanowy z kąpieli mydlanej na jasne odcienie różowe, dające się dobrze wytrawiać.

Przykład II. 18 części wagowych 6-metoksy-2-amino-benzo-tiazolu rozpuszcza się na ciepło w mieszaninie 50 części wagowych wody i 15 części wagowych kwasu mrówkowego, wytworzony roztwór oziębia się i wprowadza do oziębionej mieszaniny 50 części wagowych wody i 110 części wagowych stężonego kwasu siarkowego. 6,9 części wagowych azotynu sodowego rozpuszcza się w 25 częściach wagowych wody i, mieszając, wkrapla się w temperaturze -10° do -5°C . Po zużyciu całkowitej ilości azotynu rozcieńcza się mieszaninę reakcyjną małą ilością lodu i, oziębiając w dalszym ciągu oraz mieszając, wprowadza się 18,3 części wagowych dwuoksy-etylo-aniliny, rozpuszczonej w 50 częściach wagowych wody z małą ilością kwasu siarkowego. Po skończonym sprzęganiu wytworzony osad mocno się odsysa, miesza barwnik z dużą ilością wody, słabo alkalizuje sodą i ponownie odsącza. Barwnik ten barwi jedwab octanowy z kąpieli mydlanej na jasne odcienie czerwone, dające się dobrze wytrawiać.

Podobne barwniki otrzymuje się, jeżeli dwuoksy-etylo-anilinę zastąpi się metylo-oksy-etylo-aniliną, etylo-oksy-etylo-aniliną, dwuetylo-aniliną, dwumetylo-aniliną, krezydynam, ksylidynam, dwuoksy-etylo-krezydynam, dwuoksy-etylo-*m*-chloro-aniliną, eterem dwumetylowym dwuoksy-etyloamino-hydrochinonu, oraz jeżeli 6-metoksy-2-amino-tiazol zastąpi się 6-etoksy-, 6-chloro-, 6-metylo-, 4-chloro-6-metylo-, 6-nitro-2-amino-benzotiazolem.

Przykład III. 11,4 części wagowych 4-metylo-2-amino-tiazolu rozpuszcza się w

150 częściach wagowych stężonego kwasu siarkowego i ostrożnie dwuazuje w temperaturze -5°C obliczoną ilością kwasu nitrozylo-siarkowego. Tak otrzymany roztwór dwuazowy, mieszając, wprowadza się do roztworu 18,3 części wagowych dwuoksy-etylo-aniliny w 1000 częściach wagowych wody z lodem i małej ilości kwasu siarkowego. Powstały barwnik wyosobnia się, przemywa i suszy; rozpuszczony w dużej ilości wrzącej wody krystalizuje on w postaci dobrze ukształtowanych igieł lub słupów. Barwi on jedwab octanowy z kąpieli mydlanej na kolory czerwone z odcieniem żółtawym.

Przykład IV. 20,4 części wagowych 2-amino-tiazolu z cztero-hydro- β -naftylo-aminy, oziębiając, rozpuszcza się w 150 częściach wagowych kwasu mrówkowego i, mieszając oraz silnie chłodząc mieszaninę oziębiającą, dwuazuje się zapomocą 6,9 części wagowych azotynu sodowego, rozpuszczonego w 30 częściach wagowych wody. Mieszając w dalszym ciągu i oziębiając, dodaje się do tego kroplami roztwór 15,5 części wagowych metylo-oksy-etylo-aniliny w 30 częściach wagowych lodowatego kwasu octowego. Po skończonym sprzęganiu rozcieńcza się mieszaninę reakcyjną dużą ilością wody oraz odsącza się wytworzony barwnik i suszy. Barwi on jedwab octanowy z kąpieli mydlanej na kolory czerwone z odcieniem błękitnawym.

Przykład V. 22 części wagowych 2-amino-benzo-tiazolu rozpuszcza się w 60 częściach wagowych kwasu mrówkowego, 20 częściach wagowych lodowatego kwasu octowego i 45 częściach wagowych stężonego kwasu solnego. W temperaturze -10° do -5°C wkrapla się powoli 50%-owy roztwór azotynu sodowego w ilości, wystarczającej do całkowitego zdwuazowania (około 10 części wagowych NaNO_2). Po skończonym dwuazowaniu dodaje się roztwór 20 części wagowych 1-amino-3-metylo-6-metoksy-benzenu w 50 częściach wagowych lodo-

watego kwasu octowego. Sprzęganie następuje natychmiast i po krótkim mieszanii wykryszalizowuje chlorowoderek wytworzonego barwnika. Barwnik ten z kąpieli mydlanej ciągnie na jedwab octanowy w odcieniach szkarłatno-czerwonych; zdwuazowany na włóknie i wywołany kwasem 2,3-oksy-naftoesowym wytwarza on błękit, dający się dobrze wytrawiać.

Przykład VI. 18 części wagowych 6-metoksy-2-amino-benzotiazolu rozpuszcza się na ciepło w mieszaninie 50 części wagowych wody i 15 części wagowych kwasu mrówkowego, poczem roztwór wprowadza się do oziębionej mieszaniny, zawierającej 50 części wagowych wody i 110 części wagowych stężonego kwasu siarkowego; wytrąca się siarczan amino-tiazolu. W temperaturze -10° do -5°C wkrapla się stężony roztwór 6,9 części wagowych azotynu sodowego. Przy zużyciu całkowitej ilości azotynu mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się lodem i wprowadza roztwór dwuazowy w kwasie siarkowym do zakwaszonego kwasem solnym i oziębionego lodem roztworu 21,5 części wagowych py-3-oksy-cztero-hydro-7-oksynafto-chinoliny w mniej więcej 600 częściach wagowych wody. Sprzęganie zachodzi prawie natychmiast i po upływie krótkiego czasu barwnik wydziela się całkowicie. Po zobojętnieniu wolnego kwasu mineralnego octanem albo ługiem sodowym wyosobnia się barwnik przez odcisnięcie. Barwi on jedwab octanowy z kąpieli mydlanej na jasne odcienie błękitno-zielone, dające się doskonale wytrawiać.

Podobne barwniki otrzymuje się, zastępując 6-metoksy-2-amino-benzo-tiazol samym 2-amino-benzo-tiazolem lub innemi jego pochodnemi.

Przykład VII. 10 części wagowych 6-metoksy-2-amino-benzo-tiazolu dwuazuje się zapomocą 6,9 części wagowych azotynu sodowego, jak podano w przykładzie I. Roztwór dwuazowy, mocno zakwaszony kwasem siarkowym, wlewa się, mieszając,

do roztworu 23,5 części wagowych chlorowodoru py-cztero-hydro-3-oksy-nafto-chinoliny w 50 częściach wagowych wody; sprzężenie następuje natychmiast. Mieszaninę reakcyjną miesza się dalej w ciągu pewnego czasu, zobojętnia wolny kwas mineralny ługiem sodowym, odsącza i prze-mywa wodą. Barwiąc w zwykły sposób, otrzymuje się zapomocą barwnika tego na jedwabiu octanowym zabarwienia błękitne z odcieniem czerwawym, dające się bardzo dobrze wytrawiać.

Przykład VIII. 15 części wagowych 2-amino-benzo-tiazolu dwuazuje się w zwykły sposób i w roztworze, mocno zakwaszonym kwasem mineralnym, sprzęga z 15,9 częściami wagowemi 1,5-amino-naftolu. Przeróbka odbywa się, jak w przykładzie VII. Otrzymany barwnik barwi jedwab octanowy na bardzo mocne kolory, dające się wytrawiać na czysty biały kolor.

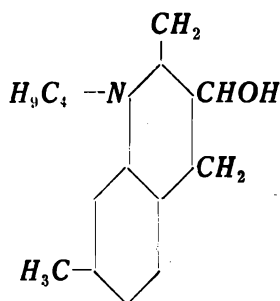
Jeżeli 2-amino-benzo-tiazol zastąpi się produktem jego podstawienia, to otrzymuje się barwniki o podobnych właściwościach.

Przykład IX. 18 części wagowych 6-metoksy-2-amino-benzo-tiazolu dwuazuje się w 50%-owym kwasie siarkowym w temperaturze poniżej 0°C stężonym roztworem wodnym 6,9 części wagowych azotynu sodowego. Pomarańczowo-żółty roztwór dwuazowy wlewa się do zakwaszonego kwasem mineralnym roztworu wodnego 23,5 części wagowych chlorowodoru py-cztero-hydro-7-oksy-nafto-chinoliny. Sprzęganie zostaje zakończone w krótkim czasie. Barwnik, wyosobniony w zwykły sposób, barwi jedwab octanowy na odcienie błękitno-zielone odporne na działanie światła i dające się dobrze wytrawiać.

Przykład X. 18 części wagowych 6-metoksy-2-amino-benzotiazolu dwuazuje się w temperaturze -5°C , jak podano w przykładzie I, zapomocą 6,9 części wagowych azotynu sodowego w 50 — 60%-owym kwasie siarkowym. Roztwór dwuazowy wlewa się do roztworu 16,2 części wagowych N-

fenylo-piperazyny w kwasie siarkowym. Po skończonem sprzęganiu wyosobnia się barwnik w sposób zwykły. Barwi on jedwab octanowy na jasne odcienie czerwone, dające się dobrze wytrawiać.

Przykład XI. 18 części wagowych 6-metoksy-2-amino-benzo-tiazolu w temperaturze -5°C dwuazuje się, jak podano w przykładzie I, zapomocą 6,9 części wagowych azotynu sodowego w 50—60%-owym kwasie siarkowym. Roztwór dwuazowy wlewa się do roztworu w kwasie siarkowym 22 części wagowych py-cztero-hydro-1-butylo-3-oksy-7-metylochinoliny o wzorze:



Po skończonem wytwarzaniu barwnika wolny kwas mineralny zobojętnia się w znacznym stopniu, wskutek czego barwnik wydziela się w postaci żywicy. Przez przetworzenie go na pastę z odpowiednimi środkami rozpraszającymi przeprowadza się go w postać, odpowiednią do barwienia. Na jedwabiu octanowym zapomocą tego barwnika otrzymuje się jasne odcienie czerwono-fioletowe, dające się wytrawiać na czysty biały kolor.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania barwników azowych, znamienny tem, że zdwuazowane związki 2-amino-tiazolowe sprzęga się ze składnikami, sprzęgającymi się w położeniu para względem grupy aminowej.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.