

20 grudnia 1929 r.

C09b 31/30

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 10942.

Kl. 22 a ~~31~~ 30

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

Sposób otrzymywania barwników wieloazowych.

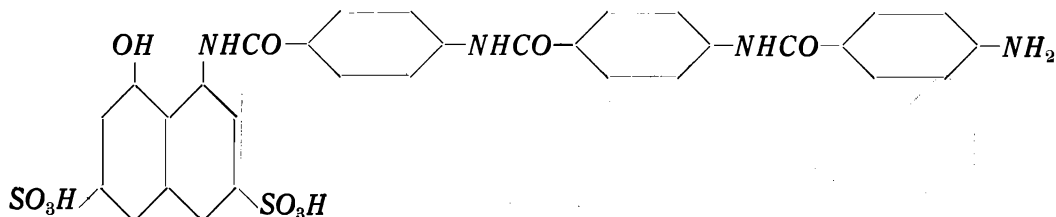
Zgłoszono 9 lipca 1928 r.

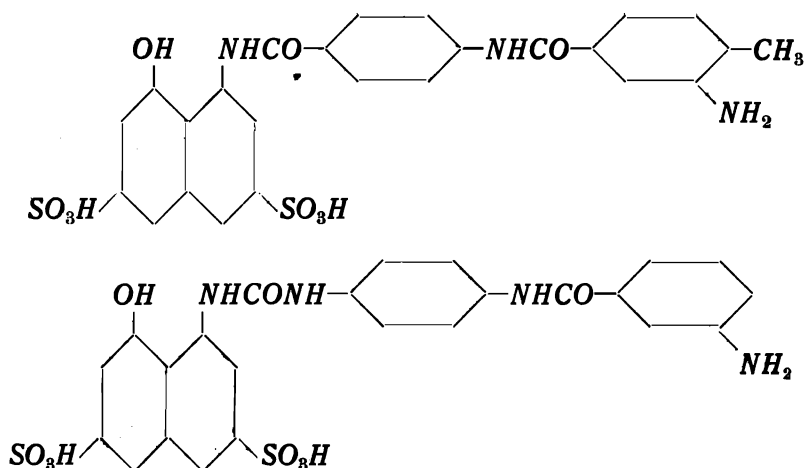
Udzielono 23 sierpnia 1929 r.

Pierwszeństwo: 13 lipca 1927 r. (Niemcy).

Cenne zielone potrójne i poczwórne azobarwniki, odznaczające się dobrem ciągnięciem na włókno roślinne oraz bardzo dobrą odpornością na działanie światła, otrzymuje się sprzęgając zdwuazowane dalej amino-jedno lub aminodwuazozwiązki (które można wytwarzać z dowolnych dwuazozwiązków

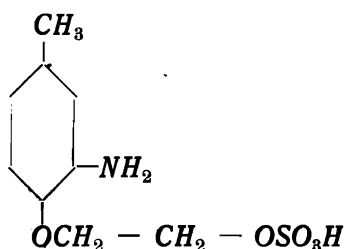
lub dwuazo-azozwiązków i dających się sprzęgać w położeniu para względem grupy aminowej aminoeterów względnie aminotioeterów szeregu benzenowego lub nafenowego z *N*-aminobenzoylo-aminobenzoylo-aminobenzoylo- lub *N*-aminobenzoylo-aminobenzoylo-peri-aminonaftolami, jak np.



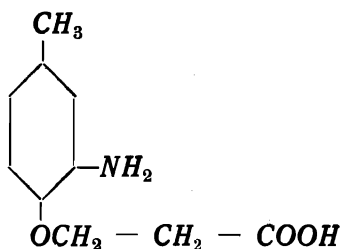


poczem ponownie dwuazując i sprzęgając z pyrazolonami, pochodnemi β -ketonaldehydów, metyloketolu lub ich homologami i produktami podstawienia, sulfazonami, 1,3-dwuoksychinoliną, kwasem salicylowym i dającemi się sprzęgać ich pochodnemi.

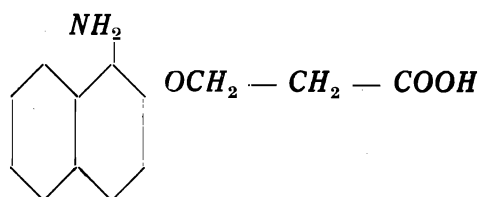
Do nadających się jako składniki środkowe aminoeterów szeregu benzenowego należą np. 3-amino-4-metoksy-1-metylobenzen względnie odnośny etoksyzwiązek, względnie oksyetoksyzwiązek albo estry kwasu siarkowego tych ostatnich o wzorze



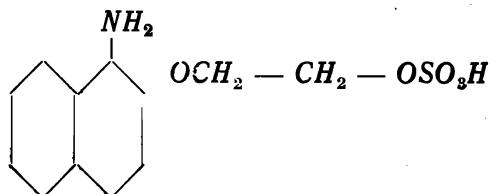
(porównaj patent niemiecki Nr 443 340) lub też kwas 4'-metylo-2'-aminofenoksy β -propionowy;



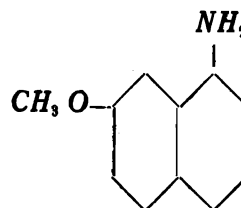
i związki podobne. Z szeregu naftalenowego można przytoczyć następujące: 1-amino-2-oksynaftaleno-etyloeter, kwas (1-amino- β -naftoksy)- β -propionowy



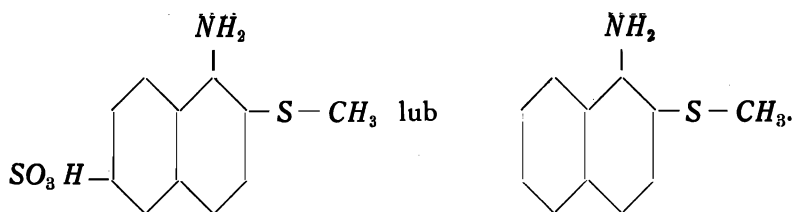
1-amino-2-naftolo-oksyetyloeterowy ester kwasu siarkowego



(porównaj patent niemiecki Nr 443 340), kwasy 6- lub 7-jednosulfonowe wszystkich tych 1-amino-2-naftoloeteru lub też 1-amino-7-naftolometyloeter



i wreszcie tioeter, jak



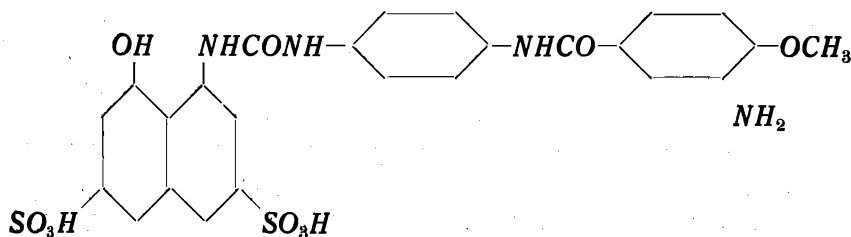
Sposób ten można zmienić w tym kierunku, że wymienione aminodwuazowzględnie aminotrójazozwiązki wybarwione lub wydrukowane na włóknie dwuazuje się na tymże i wywołuje, jak zwykle dwuazo-barwniki zapomocą takich związków, które, jak np. metylofenylopyrazolon, *o*-anizydyd acetylo-octowy, sulfazon, zawierają zdolną do reakcji grupę metylenową lecz nie zawierają grupy sulfonowej. W ten sposób otrzymuje się również zielone, bardzo odporne na pranie, działanie mydła i światła zabarwienia względnie druki; posiadają one doniosłą własność, polegającą na tem, że dają się wytrawiać czysto i miejsca wytrawione pozostają stale białemi.

W osiągalnych według sposobu powyższego nowych szeregach zielonych trój- i poczwórnych azozwiązków otrzymuje się barwniki o nadzwyczajnej czystości. Podobnych odcieni nie można było dotychczas osiągnąć zapomocą substancywnych barwników zielonych, barwiących bezpośrednio lub wywoływanych na tkaninach.

Przykład I. 482 cz. wag. azobarwnika, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1-amino-8-naftolo-3.6-dwusulfonowego i 3-amino-4-krezolo-etyloeteru dwuazuje się jak zwykle i w temperaturze 5° sprzęga z roztworem przygotowanym z 575 cz. wag. kwasu 4''-aminobenzoylo-4'-amido-benzoy-

lo-1-amino-8-naftolo-3.6 - dwusulfonowego, 5000 części objętościowych wody, 60 cz. wag. stężonego amonjaku i 1100 cz. obj. pirydyny. Barwa powstaje natychmiast, barwiąc roztwór na głęboki kolor niebieski. Wysala się, odsącza, rozpuszcza następnie w wodzie, dodaje 70 cz. wag. azotynu i zakwasza w temperaturze zwykłej kwasem solnym. Dwuazowanie kończy się szybko; po jednogodzinnem mieszaniu wysala się i odsysa. Dwuazo-disazozwiązek po zarobieniu go nieznaczną ilością wody dodaje się, mieszając, do roztworu 217 cz. wag. pyrazolonu otrzymanego z kwasu *m*-hydrazynobenzoesowego i estru kwasu octowego i rozpuszczonego w 5000 cz. obj. wody i 300 cz. wag. sody, przyczem sprzęganie prowadzi do otrzymania czystego barwnika zielonego, który przerabia się jak zwykle. Barwnik ciągnie dobrze na włókna roślinne. Otrzymuje się czystą, bardzo odporną na działanie światła zielen.

Prawdziwie godny uwagi bezpośredni barwnik zielony można ponadto otrzymać, skoro w powyższym przykładzie kwas 1.8-aminonaftolo-3.6-dwusulfonowy zastąpić kwasem 1.8-aminonaftolo-5.7-dwusulfonowym, 3-amino-4-krezoloetyloeter kwasem (4'-metylo-2'-aminofenoksy)- β -propionowym, dalej kwas 4''-aminobenzoylo-4'-aminobenzoylo - 1 - amino - 8 - oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowy związkiem



i wreszcie 3'-karboksyfenylo-metylopyrazolon pyrazolonem z kwasu 4-chloro-2-hydrazyno-benzoesowego i estru aceto-octowego. W ten sposób można otrzymać barwniki zielone, również bardzo jasne, odporne na działanie światła i ciągnące dobrze na bawełnę. Otrzymane w taki sam sposób połączenie: kwas 1-amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowy + 3-amino-4-krezolooksyetyloeter + kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy + kwas 4''-aminobenzoylo-4' - aminobenzoylo-4'-aminobenzoylo-1-amino - 8 - oksynaftaleno - 3.6 - dwusulfonowy + pyrazolon z kwasu 5-hydrazyno-3-metoksy-2-oksybenzoesowego i estru aceto-octowego barwi bawełnę, np. z kąpieli soli glauberskiej, na jasne zielone odcienie jeszcze nieco odporniejsze na działanie światła.

Cenne jasne, odporne na działanie światła i na pranie zabarwienia zielone otrzymuje się, barwiąc włókno z kąpieli soli glauberskiej dwuazobarwnikiem np. z kwasu 1.8-aminonaftolo-4.7-dwusulfonowego, 3-amido-4-krezoloetyloeteru i kwasu 4''-aminobenzoylo - 4' - aminobenzoylo - 1 - amino-8 - naftolo - 3.6 - dwusulfonowego, poczem dwuazując na włóknie i wywołując metylofenylopyrazolonem.

Przykład II. Dwuazo-azozwiązek, otrzymany w sposób zwykły z 520 cz. wag. azobarwnika z dwuazowanego kwasów 4.5-dwuchloroanilino-2-sulfonowego i 1-amino-2-naftoloetyloetero-6-sulfonowego łączy się w temperaturze 5 — 10° z roztworem otrzymanym z 575 cz. wag. kwasu 4''-aminobenzoylo - 4' - aminobenzoylo - 1 - amino-8-oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego, 5000 cz. obj. wody, 60 cz. obj. stężonego amonjaku, jak również 1100 cz. obj. pirydyny. Tworzy się natychmiast bardzo jasny o zielonawym odcieniu azobarwnik niebieski, który wysala się i przerabia dalej w sposób zwykły. Barwnik ten ciągnie dobrze na bawełnę, barwiąc ją na zielonawo-niebieskie odcienie. Skoro zabarwienie to dwu-

azować jak zwykle i wywołać metylofenylopyrazolonem, natenczas otrzymuje się bardzo odporną na działanie światła i pranie, nadzwyczaj czystą żółtawą zieleń. Wytworzony w sposób podobny z barwnika druk jest odporny na działanie mydła i daje się wytrawiać na białą.

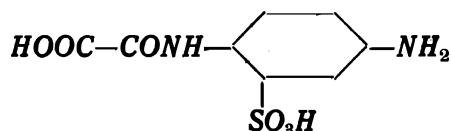
Podobne, częściowo jeszcze czystsze barwniki otrzymuje się, skoro zamiast kwasu 4.5-dwuchloroanilino-2-sulfonowego stosować na pierwszym miejscu kwasy anilino-2-sulfonowy, 3-chloro-2-aminotolueno-5-sulfonowy, 1.3-dwumetylo-4-aminobenzeno-5-sulfonowy, 2-aminonaftaleno-8-sulfonowy, 1-aminonaftaleno-2-sulfonowy, lub też aminojednoazobarwnik z kwasu 2-aminonaftaleno-8-sulfonowego i 3-toluidyny i związki podobne. Kwas 1-amino-2-naftoloetyloeter-6-sulfonowy można zastąpić ogólnie nazywanymi aminonaftoloeterami i zamiast kwasu 4''-aminobenzoylo-4'-aminobenzoylo-1-amino - 8 - oksynaftaleno-3.6 - dwusulfonowego można stosować również odpowiedni trzykrotnie benzoylowany związek.

Przykład III. Dwuazo-azozwiązek, otrzymany jak w przykładzie II z 520 cz. wag. azobarwnika z dwuazowanego kwasu 4.5-dwuchloroanilino-2-sulfonowego i 1-amido-2-naftolo - etyloetero-6-sulfonowego sprzęga się w sposób opisany w przykładach poprzednich z 587 cz. wag. 3''-amino-4'' - metoksybenzoylo - 4 - aminobenzoylo-1 - amino - 8 - oksynaftaleno - 3.6 - dwusulfonowym. Otrzymuje się ciągnący dobrze na bawełnę czysty zielonawo-niebiesko barwiący barwnik dis-azowy, który, dwuazowany na włóknie i wywołany metylofenylopyrazolonem, daje bardzo czystą, odporną na pranie i działanie światła zieleń.

Stosując jako pierwszy składnik czterozotowany kwas 4.4'-dwuamino-dwufenylo-moczniko-3.3'-dwusulfonowy, otrzymuje się również zielonawoniebieski barwnik, którego wywołane metylofenylopyrazolonem zabarwienie jest bardzo jasną, odpor-

na działanie światła i pranie zielenią. Odcień jej jest nieco bardziej żółty niż odcień barwnika otrzymanego w przykładzie powyższym.

Również czyste i odporne zielone zabarwienia na bawełnie otrzymuje się, sprzęgając dwuazowany kwas 4-amino-2-sulfo-oksanilinowy



z 1-aminonaftaleno-2-metylotioeterem, łącząc po dalszem dwuazowaniu z kwasem 4'' - aminobenzoylo - 3' - amino - 4' - aminobenzoylo - 1 - amino - 8 - oksynaftaleno-3.6-dwusulfonowego, otrzymany w ten sposób niebieskozielony aminodisazobarwnik barwi jak zwykle, dwuazując na włóknie i wywołując metylofenylopyrazolonem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania barwników wieloazowych, znamienny tem, że zdwuazowane dalej aminoazozwiązki, które można otrzymywać z dowolnych dwuazozwiązków lub dwuazo-azozwiązku i sprzęgalnych w położeniu para względem grupy amino-

wej aminoeterów, względnie aminotioeterów szeregu benzenowego lub naftalenowego, sprzęga się z *N*-amino-benzoylo-amino-benzoylo - amino - benzoylo - peri - amino-naftolem lub *N*-aminobenzoylo-aminobenzoylo-peri-naftolem, w których to związkach jedno lub więcej CONH - wiązań można zastąpić również ugrupowaniami -NH.CO.NH - i w których w rdzeniach naftalenowym względnie benzenowym mogą znajdować się podstawniki, następnie ponownie dwuazuje i wreszcie łączy z pyrazolonami, pochodniami β -ketonoaldehydu, metyloketolem lub jego pochodniami i produktami podstawienia, sulfazonami, 1.3-dwuoksychinoliną, kwasem salicylowym i dającymi się sprzęgać ich pochodniami.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że ostatnie dwuazowanie i sprzęganie uskutecznia się na włóknie, przyczem jako składniki sprzęgania stosuje się związki, zawierające zdolną do reakcji grupę metylenową lecz niezawierającą grupy sulfonowej.

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