

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51940

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 05.IV.1963 (P 101 232)

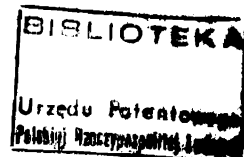
Pierwszeństwo: 06.IV.1962 Szwajcaria

Opublikowano: 15.IX.1966

Kl. 22a, 45/34

MKP C 09 b 45/34

UKD



Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania barwników azowych zawierających chrom

1

Stwierdzono, że można otrzymać nowe wartościowe barwniki azowe zawierające chrom, w których atom chromu jest związany kompleksowo z dwiema cząsteczkami różnych barwników monoazowych w stosunku 1:1, jeżeli dający się metalizować barwnik monoazowy o wzorze 1, nie mający grup karboksylowych w pozycji orto do grupy azowej ani też grup kwasu sulfonowego i dający się metalizować, w którym to wzorze D' oznacza rdzeń benzenowy, związany z mostkiem azowym w pozycji orto do grupy $-(CO)_{n-1}-OH$, zawierający ewentualnie jako podstawniki atomy chlorowca lub grupy metylowe, nitrowe względnie acylaminowe, A oznacza resztę pirazonu kwasu barbiturowego lub estru względnie amidu kwasu acetylooctowego, która w pozycji orto do grupy azowej zawiera zenolizowaną lub dającą się enolizować grupę ketonową, a n oznacza całkowitą liczbę dodatnią nie większą niż 2 — poddaje się reakcji w stosunku cząsteczkowym 1:1 w środowisku wodnym z kompleksowym związkami chromu, zawierającym atom chromu, związany kompleksowo z cząsteczką barwnika monoazowego o wzorze 2, korzystnie w podwyższonej temperaturze, zwłaszcza między 50—120°.

Barwniki monoazowe o wzorze 1 stosowane w sposobie według wynalazku, można otrzymać znany sposóbem przez sprzęganie w środowisku słabo kwaśnym do alkalicznego związków o-karboksy lub zwłaszcza o-hydroksydiazowych szeregu

2

benzenowego — z dającymi się sprzęgać komponentami azowymi znajdującymi się w pozycji orto do zenolizowanej lub dającej się enolizować grupy ketonowej. Szczególnie korzystne jako barwniki wyjściowe są barwniki o wzorze 3, w którym X oznacza atom wodoru lub chloru, grupę nitrową lub grupę acylaminową, a A₁ oznacza związany w pozycji 4 do grupy azowej 1-fenyl-3-metylo-5-pirazolon lub amid kwasu acetylowego związany w pozycji β do grupy azowej.

Jak wynika z powyższego, składniki nie powinny zawierać żadnych grup kwasu sulfonowego oraz żadnych wolnych grup karboksylowych, z wyjątkiem jednakże tych, które znajdują się w pozycji orto do dającej się dwuazować grupy aminowej składników dwuazowych. Korzystnie jest również, gdy składniki nie posiadają także żadnych funkcyjnie zmodyfikowanych grup kwasu sulfonowego, a więc na przykład żadnych grup sulfoamidowych oraz grup estrów kwasu sulfonowego. Zaleca się także dobrać takie składniki, które dają barwniki, nie zawierające żadnych dalszych grup hydroksylowych poza grupami znajdującymi się w położeniu orto do grupy azowej. Uwzględniając te warunki, do wytwarzania barwników monoazowych o wzorze 1, stosuje się na przykład składniki według następujących danych:

Jako związki dwuazowe stosuje się związki wydzielające się z o-karboksyamin szeregu benzenowego, a przede wszystkim o-hydroksyminy sze-

regu benzenowego, które oprócz grup karboksylowej względnie hydroksylowej i aminowej zawierają jeszcze dalsze podstawniki, jak grupy nitro, atomy chlorowców (np. chlor), grupy alkilowe (np. metyl), alkoksylowe (np. metoksy) lub grupy acyloaminowe, zwłaszcza o małej liczbie atomów węgla, na przykład o 4 atomach węgla. Szczególnie korzystnymi są pochodne 1-hydroksy- lub 1-karboksy-2-aminobenzenowe, posiadające w pozycji 4 podstawnika grupę nitro.

Jako przykłady tych związków można wymienić: kwas 2-aminobenzoowy, kwas 5-nitro-2-aminobenzoowy, kwas 5-chloro-2-aminobenzoowy, 4- lub 5-chloro-2-amino-1-hydroksybenzen, 4,6-dwuchloro-2-amino-1-hydroksybenzen, 3,4,6-trójkloro-2-amino-1-hydroksybenzen, 4-chloro-5- lub 6-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen, 6-nitro-4-metylo-2-amino-1-hydroksybenzen, 6-nitro-4-acetyloamino-2-amino-1-hydroksybenzen, 4,6-dwunitro-2-amino-1-hydroksybenzen, a zwłaszcza 4-lub 5-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen, 4-nitro-6-chloro-2-amino-1-hydroksybenzen i 4-nitro-6-acetyloamino-2-amino-1-hydroksybenzen.

Jako składniki azowe stosuje się związki keto, które w sąsiedztwie ich zenolizowanej względnie dającej się zenolizować grupy keto, dają się sprzęgać, zwłaszcza te pochodne szeregu kwasu barbiturowego, pirazolonu i amidu lub estru kwasu β-ketokarboksylowego, które wolne są od podstawników, zawierających siarkę.

Jako przykłady dających się zastosować składników azowych wymienia się: kwas barbiturowy, acetylooctan etylu, acetylooctan fenylu, acetylooctan cykloheksylu, acetylooctan p-chloro- lub p-metylofenylu, jak również odpowiednie estry kwasu benzoilo-4-chlorobenzoilo-, 4-metylobenzoilo-, 4-metoksybenzoilo- lub naftoilocetowego, amid kwasu acetylooctowego, N-izopropyl-, N-butylo-, N-dwumetylo-, N-dwuetylo-, N-dwubutylo-, N-metoksypropyl-, amid kwasu acetylooctowego, N-metylo- lub etyloamidu kwasu acetylooctowego, aceto- acetyloaminocykloheksan, acetoacetyloaminobenzen, 1-acetoacetyloamino-2,5-dwumetylobenzen, 1-acetoacetyloamino-2- lub 4-etylobenzen, 1-acetoacetyloamino-2,5-dwuchlorobenzen, 1-acetoacetyloamino-4-metylo- lub 4-metoksybenzen, benzoiloacetaminocykloheksan, benzoiloacetaminobenzen, 1-benzoiloacetamino-2-, -3- lub 4-chlorobenzen, 1-(4'-metylo-benzoiloacetamino)-4-metylobenzen, 1-(4'-metoksybenzoiloacetamino)-4-chlorobenzen; 5-pirazolony podstawione lub niepodstawione w pozycji 1 i posiadające w położeniu 3 grupę metylową lub grupę CO, jak na przykład 3-metylo-5-pirazolon, 1-alkilo-3-metylo-5-pirazolony, jak 1-metylo-, 1-n-propyl-, 1-izopropyl-, 1-n-butylo-, 1-n-heksyl- lub 1-n-oktyl-3-metylo-5-pirazolon, dalej 1-cykloheksyl- lub 1-arylo-3-metylo-5-pirazolony, jak 1-α-naftylo-3-metylo-5-pirazolon, najlepiej jednak 1-fenyl-3-metylo-5-pirazolon, 1-(2'-3'- lub 4'-chlorofenyl)-3-metylo-5-pirazolon, 1-(2'-, 3'- lub 4'-metylofenyl)-3-metylo-5-pirazolon, 1-(3'- lub 4'-nitrofenyl)-3-metylo-5-pirazolon, 1-(4'-trzeciorzęd.-amylofenyl)-3-me-

tylo-5-pirazolon, 1-(2',5'-dwuchlorofenyl)-3-metylo-5-pirazolon, 1-(2',5'-dwubromofenyl)-3-metylo-5-pirazolon, 1-(2'-metylo-6'-chlorofenyl)-3-metylo-5-pirazolon, amidy kwasu 5-pirazolono-3-karboksylowego, które mogą być podstawione lub niepodstawione w pozycji 1, takie jak anilid kwasu 5-pirazolono-3-karboksylowego, p-chloroanilid kwasu 5-pirazolono-3-karboksylowego, metylo-, etylo-, izopropyl-, n-butylo- lub cykloheksyloamid kwasu 5-pirazolono-3-karboksylowego, N-dwumetylo- albo dwuetyloamid kwasu 5-pirazolono-3-karboksylowego, amid kwasu 1-fenyl-5-pirazolono-3-karboksylowego lub odpowiedni amid metylowy, etylowy, izopropylowy, -n-butylo- albo dwumetylowy, amid kwasu 1-(4'-chloro)-fenyl-5-pirazolono-3-karboksylowego.

Barwnik monoazowy o wzorze 2 otrzymuje się znanym sposobem przez sprzęganie. Barwnik przeprowadza się w kompleks chromowy 1:1 znanym sposobem, na przykład przez potraktowanie barwnika monoazowego w środowisku kwaśnym nadmiarem soli trójwartościowego chromu, takiej jak mrowczan chromowy, siarczan chromowy lub fluorek chromowy, w temperaturze wrzenia lub ewentualnie w temperaturze powyżej 100°C. Korzystnie przeprowadza się metalizację znanym sposobem, w obecności organicznych rozpuszczalników, takich jak alkohol lub formamid.

Na ogół okazuje się korzystnym, aby substancje wyjściowe stosowane w tym sposobie nie suszyć po ich wytworzeniu i wydzieleniu, lecz przerabiać je dalej w postaci wilgotnej pasty.

Traktowanie kompleksu chromowego 1:1 barwnikami wolnymi od metalu odbywa się celowo w środowisku wodnym, obojętnym do słabo alkalicznego, w otwartym lub zamkniętym naczyniu w temperaturze normalnej lub podwyższonej, na przykład między 50—120°. Dodatek rozpuszczalników takich jak na przykład alkohol, formamid itp. może być ewentualnie pożądanym. Zaleca się na ogół poddawać reakcji możliwie równoważne ilości związku kompleksowego 1:1 zawierającego chrom i barwnika wolnego od metalu, przy czym stosunek cząsteczkowy barwnika wolnego od metalu do związku kompleksowego 1:1 wynosi celowo najmniej 0,85:1, a najwięcej 1:0,85. Nadmiar barwnika zawierającego metal działa z reguły mniej szkodliwie niż nadmiar barwnika wolnego od metalu. Im stosunek ilościowy barwników jest bliższy do 1:1, tym korzystniejsze otrzymuje się wyniki.

Otrzymane powyższym sposobem nowe, wieloskładnikowe związki kompleksowe zawierające chrom nadają się do barwienia i drukowania różnych materiałów, a przede wszystkim jednak do barwienia materiałów jak jedwab, skóry, zwłaszcza wełny, jak również do barwienia i drukowania włókien syntetycznych z superpoliamidów, superpoliuretanów lub poliakrylonitrylu. Nadają się one przede wszystkim do barwienia z kąpieli obojętnej lub słabo kwaśnej, na przykład kwasu octowego, a otrzymane tym sposobem wyfarbowania są równomierne i odznaczają się dobrą odpornością na światło, pranie, na pot, na spłśnianie, na dekatyzowanie i na karbonizowa-

nie. Z tego względu te nowe barwniki mogą zastąpić tak zwane barwniki kwasowo-chromowe do następczego chromowania lub barwniki metachromowe do chromowania jednokąpielowego i przewyższają te ostatnie o wiele prostszym i krótszym sposobem barwienia.

Zaletą tych nowych barwników jest to, że są one bardzo wydajne, bowiem już przy stosunkowo małych ilościach barwnika otrzymuje się wartościowe zabarwienie od brązowego do oliwkowego.

W następujących przykładach części, o ile nic innego nie podano, oznaczają części wagowe, procenty — procenty wagowe, a temperatury podano w °C.

Przykład I. 49,1 części kompleksu chromowego 1:1 barwnika otrzymanego ze zdwuazowanego kwasu 6-nitro-1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-hydroksynaftalenu oraz 38,4 części barwnika otrzymanego ze zdwuazowanego 4,6-dwunitro-2-aminofenolu i 1-fenylo-3-metylo-5-pirazolonu miesza się z 2000 częściami gorącej wody, po czym mieszaninę zobojętnia. Po dodaniu 4,0 części wodorotlenku sodowego miesza się w ciągu 24 godzin w temperaturze 95—98°. Po zakończeniu reakcji barwnik wydziela się z roztworu przez dodanie chlorku sodowego, odsącza i suszy. Otrzymuje się produkt w postaci brązowego proszku, który rozpuszcza się w wodzie dając zabarwienie brunatne, a w stężonym kwasie siarkowym — daje zabarwienie niebiesko-zielone. Barwnik barwi wełnę w kąpieli słabo kwaśnej, w odcieniach brunatnych o dobrej trwałości.

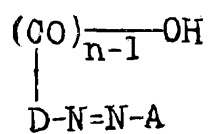
Przykład II. 49,1 części kompleksu chromowego 1:1 barwnika otrzymanego ze zdwuazowanego kwasu 6-nitro-1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-hydroksynaftalenu oraz 32,5 części barwnika otrzymanego ze zdwuazowanego kwasu 2-amino-benzoesowego i acetyloacetanilidu miesza się z 2000 częściami gorącej wody, a otrzymaną mieszaninę zobojętnia. Po dodaniu 4,0 części wodorotlenku sodowego i 6,2 części octanu sodowego miesza się w temperaturze 95—98° w ciągu 6 godzin. Po zakończeniu reakcji całość przesącza się i wydziela barwnik z przesączu przez dodanie chlorku sodowego, odsącza go i suszy. Otrzymuje się brunatny proszek, który rozpuszcza się w wodzie dając zabarwienie brunatno-oliwkowe, a w stężonym kwasie siarkowym daje zabarwienie niebiesko-zielone. Barwnik ten barwi wełnę w słabo kwaśnej kąpieli w odcieniach oliwkowo-zielonych o dobrej trwałości.

Postępuje się tak jak w przykładach I i II, lecz poddając reakcji w stosunku cząsteczkowym bar-

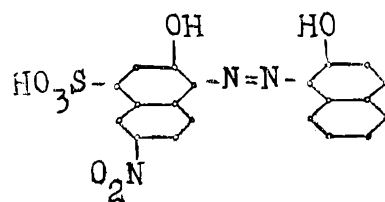
wnik wolny od chromu podany w kolumnie I na załączonej tabeli z chromowym związkiem kompleksowym 1:1 barwnika monoazowego otrzymanego ze zdwuazowanego kwasu 6-nitro-1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-hydroksynaftalenu otrzymuje się barwniki chromokompleksowe 1:2 które dają wybarwienie na wełnie podane w kolumnie II.

Zastrzeżenia patentowe

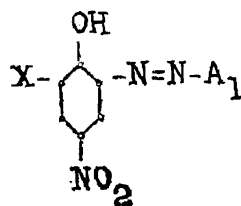
1. Sposób wytwarzania barwników azowych zawierających metal, w których jeden atom chromu związany jest kompleksowo z dwiema cząsteczkami różnych barwników monoazowych, **znamienny tym**, że nie mający grup karboksylowych w pozycji orto do grupy azowej ani też grup kwasu sulfonowego, dający się metalizować barwnik monoazowy o wzorze 1, w którym D oznacza rdzeń benzenowy związany z mostkiem azowym w pozycji orto do grupy $-(CO)_{n-1}-OH$, zawierający ewentualnie jako podstawniki atomy chlorowca lub grupy metylowe, nitrowe, względnie acyloaminowe, A — oznacza resztę pirazolonu kwasu barbiturowego lub estru względnie amidu kwasu acetylooctowego, która w pozycji orto do grupy azowej zawiera zenolizowaną lub dającą się enolizować grupę ketonową, a n — oznacza całkowitą liczbę dodatnią nie większą niż 2 — poddaje się reakcji w stosunku cząsteczkowym 1:1 w środowisku wodnym z kompleksowym związkiem chromu, zawierającym atom chromu związany kompleksowo z cząsteczką barwnika monoazowego o wzorze 2, korzystnie w podwyższonej temperaturze, zwłaszcza między 50—120°.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako barwnik monoazowy stosuje się niezawierający metalu barwnik monoazowy, otrzymany z dwuazowanego nitroaminofenolu lub z dwuazowanego kwasu antranilowego i estru względnie amidu kwasu acetylooctowego nie mającego podstawników zawierających siarkę.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako materiał wyjściowy stosuje się niezawierający metalu barwnik o wzorze 3, w którym X oznacza atom wodoru lub atom chloru, grupę nitrową lub acyloaminową, a A₁ oznacza 1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon związany w pozycji 4 do grupy azowej lub amid kwasu acetylooctowego związany w pozycji β do grupy azowej.



WZÓR 1



WZÓR 2

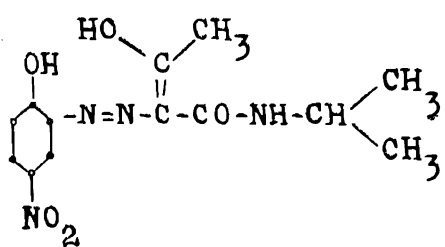
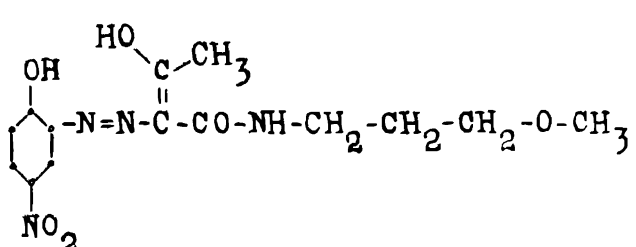
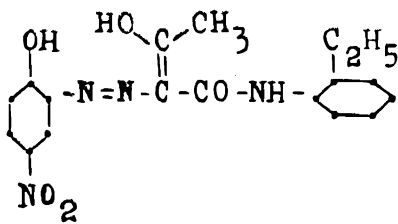
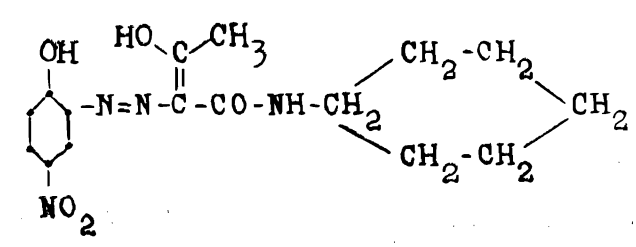


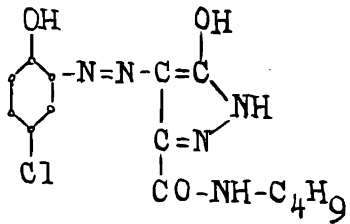
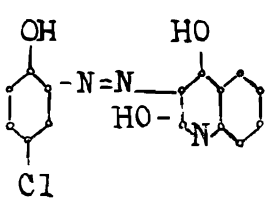
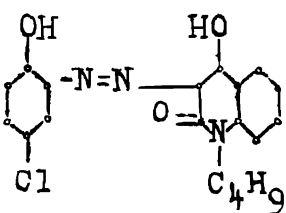
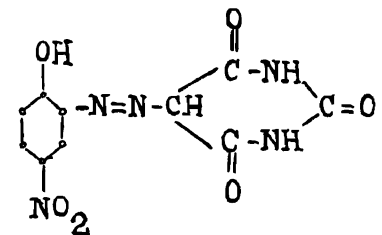
WZÓR 3

Tabela

	I	II
1		szary
2		brunatny
3		brunatny
4		fioletowo-brunatny
5		fioletowo-brunatny

	I	II
6		brunatny
7		fioletowo-brunatny
8		brunatny
9		brunatny
10		brunatno-oliwkowy

	I	II
16		oliwkowy
17		oliwkowy
18		oliwkowy
19		oliwkowy

	I	II
20		fioletowo-brunatny
21		fioletowo-brunatny
22		fioletowo-brunatny
23		brunatny