

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.III.1967 (P 138 024)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.VIII.1971

Kl. 22 a, 29/32

MKP C 09 b, 29/32

UKD

Współtwórcy wynalazku: Andrzej Wawrzyniak, Edward Kubicki

Właściciel patentu: Politechnika Łódzka (Katedra Wykończalnictwa
Włókienniczego), Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania barwników formazyłowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników formazyłowych o wzorze ogólnym 1, w którym Ar_1 oznacza aromatyczny pierścień benzenowy lub naftalenowy posiadający w położeniu orto do wiązania azowego grupę OH raz w dowolnych położeniach grupy SO_3H i ewentualnie dalsze podstawniki, jak atom chloru lub grupę nitrową, Ar_2 oznacza pierścień benzenowy posiadający w dowolnym położeniu podstawnik X oznaczający grupę SO_2NH_2 , SO_2NHR lub SO_2NHAr , przy czym R oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, Ar oznacza rodnik fenylowy, n oznacza liczbę 1 lub 2, Y oznacza atom wodoru lub resztę fenylową, przeznaczonych do barwienia lub drukowania wyrobów z włókien celulozowych naturalnych i regenerowanych.

Dotychczas znane barwniki formazyłowe w postaci kompleksów zawierających metale, jak miedź, nikiel, chrom lub kobalt wytwarzane są z przeznaczeniem do barwienia wyłącznie wyrobów z włókien wełnianych, poliamidowych i jedwabiu naturalnego.

Stwierdzono, że trwałe wybarwienia lub zadrukowania wyrobów z włókien celulozowych naturalnych i regenerowanych otrzymuje się według wynalazku barwnikami formazyłowymi o wzorze ogólnym 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, przez sprzęganie zdwuazowanego związku o wzorze ogólnym 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, ze

2

związkiem hydrazonowym o wzorze ogólnym 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, korzystnie w wodnym roztworze zasadowym od wodorotlenków lub węglanów alkalicznych w temperaturze 0—10°C.

Sposób według wynalazku polega na tym, że wytwarzanie barwników formazyłowych o wzorze ogólnym 1 przeprowadza się wychodząc ze zdwuazowanych związków o wzorze ogólnym 2, będących pochodnymi 2-aminofenolu lub 1-amino-2-naftolu zawierającymi w cząsteczkach w dowolnych położeniach grupę SO_3H i takie podstawniki, jak atom chloru lub grupę nitrową, przy czym najkorzystniej stosowanymi związkami są kwas 2-aminofenolo-4-sulfonowy, kwas 2-aminofenolo-4-chloro-6-sulfonowy, kwas 2-aminofenolo-4-nitro-6-sulfonowy, kwas 2-aminofenolo-6-nitro-4-sulfonowy, kwas 1-,2-dwuazooksynaftaleno-4-sulfonowy, kwas 1-,2-dwuazooksynaftaleno-6-nitro-4-sulfonowy i inne. Związki o wzorze ogólnym 2 poddaje się procesowi sprzęgania ze związkami hydrazonowymi o wzorze ogólnym 3, którymi są produkty otrzymywane przez kondensację hydrazyn aromatycznych o wzorze ogólnym 4, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia z aldehydem mrówkowym lub benzoesowym.

Szczególnie przydatnymi związkami są 3-sulfonamidofenylohydrazyna, 4-sulfonamidofenylohydrazyna, 3-sulfonmetyloamidofenylohydrazyna, 4-sulfonfenyloamidofenylohydrazyna i inne. Proces

sprzęgania prowadzi się w roztworach wodno-zasadowych od wodorotlenków lub węglanów alkalicznych w temperaturze 0—10°C.

Niżej wymienione przykłady bliżej wyjaśniają istotę wynalazku nie ograniczając jego zakresu. W poniższych przykładach części wagowe oznaczają gramy a części objętościowe mililitry.

Przykład I. 23,3 części wagowych kwasu 2-aminofenolo-6-nitrosulfonowego poddaje się procesowi dwuazowania w zwykły sposób, a otrzymany dwuazowzwiązek sprzęga się w temperaturze 10°C z 20 częściami wagowymi 4-sulfonamidofenylohydrazonu aldehydu mrówkowego rozpuszczonego w 400 częściach objętościowych wody za pomocą 26,6 części wagowych 30%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Masę reakcyjną miesza się do zakończenia reakcji sprzęgania, po czym utworzony barwnik formazyłowy wydziela się przez wysolenie chlorkiem sodowym i zobojętnia dodatkiem kwasu octowego, odsącza i suszy w temperaturze 90°C.

Przykład II. 22,3 części wagowych kwasu 2-aminofenolo-4-chloro-6-sulfonowego poddaje się procesowi dwuazowania, a następnie sprzęga w temperaturze 10°C z 27,5 częściami wagowymi 4-sulfonfenyloamidofenylohydrazonu aldehydu mrówkowego rozpuszczonego w 400 częściach objętościowych wody za pomocą 26,6 części wagowych 30%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Wydzielanie barwnika formazyłowego odbywa się jak w przykładzie I.

Przykład III. 29,5 części wagowych kwasu 1,2-dwuazooksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowego rozpuszczonego w 300 częściach objętościowych wody i 10,6 częściach wagowych węglanu sodowego dolewa się do roztworu 20 części wagowych 3-sulfonamidofenylohydrazonu aldehydu mrówkowego rozpuszczonego w 400 częściach objętościowych wody przy użyciu 26,6 części wagowych 30%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Otrzymaną masę reakcyjną miesza się w temperaturze 10°C, aż do utworzenia barwnika formazyłowego, który wydziela się przez wysolenie chlorkiem sodowym i zobojętnieniem roztworu dodatkiem kwasu octowego, odsącza i suszy w temperaturze 90°C.

Przykład IV. 29,5 części wagowych kwasu 1,2-dwuazooksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowego rozpuszczonego w 300 częściach objętościowych wody i 10,6 częściach wagowych węglanu sodowego dolewa się do roztworu 24,1 części wagowych 4-sulfonpropyloamidofenylohydrazonu aldehydu mrówkowego rozpuszczonego w 400 częściach objętościowych wody przy użyciu 26,6 części wagowych 30%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodo-

wego. Wydzielanie barwnika formazyłowego z masy reakcyjnej odbywa się jak w przykładzie III.

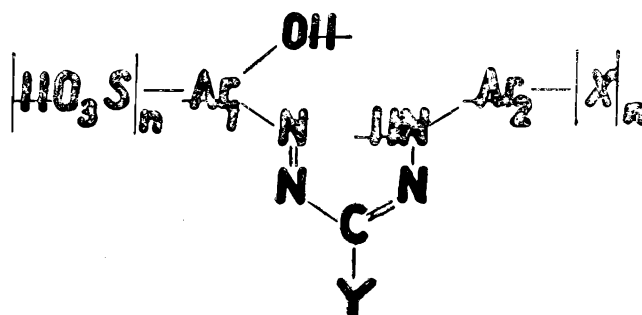
Przykład V. 22,3 części wagowych kwasu 2-aminofenolo-4-chloro-6-sulfonowego poddaje się procesowi dwuazowania w zwykły sposób, a otrzymany dwuazowzwiązek poddaje się procesowi sprzęgania w temperaturze 5°C z 28,93 częściami wagowymi 4-sulfonmetyloamidofenylohydrazonem aldehydu benzoowego, rozpuszczonego w 26,6 częściach wagowych 30%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i 400 częściach objętościowych wody. Po zakończeniu reakcji sprzęgania utworzony barwnik formazyłowy wysala się, odsącza i suszy.

Przykład VI. 25,0 części wagowych kwasu 1,2-dwuazooksynaftaleno-4-sulfonowego rozpuszcza się w 300 częściach objętościowych wody i dodaje 10,6 części wagowych węglanu sodowego. Tak przygotowany roztwór wlewa się do roztworu składającego się z 27,53 części wagowych 3-sulfonamidofenylohydrazonu aldehydu benzoowego, rozpuszczonego w 26,6 częściach wagowych 30%-owego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i 400 częściach objętościowych wody. Po zakończeniu reakcji sprzęgania utworzony barwnik formazyłowy wysala się, odsącza i suszy.

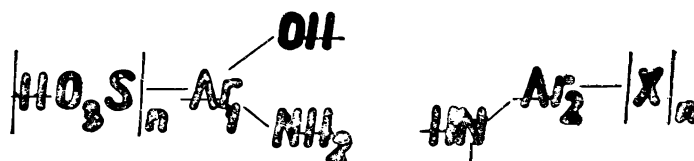
Przykład VII. 29,5 części wagowych kwasu 1,2-dwuazooksynaftaleno-6-nitro-4-sulfonowego rozpuszcza się w 300 częściach objętościowych wody, następnie dodaje się 10,6 części wagowych węglanu sodowego i dalej postępuje tak, jak w przykładzie VI.

Zastrzeżenie patentowe

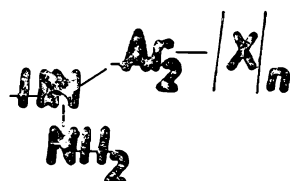
Sposób wytwarzania barwników formazyłowych o wzorze ogólnym 1, w którym Ar₁ oznacza aromatyczny pierścień benzynowy lub naftalenowy posiadający w położeniu orto do wiązania azowego grupę OH oraz w dowolnych położeniach grupy SO₃H i ewentualnie dalsze podstawniki, takie jak atom chloru lub grupę nitrową, Ar₂ oznacza pierścień benzenowy posiadający w dowolnym położeniu podstawnik X oznaczający grupę SO₂NH₂, SO₂NHR lub SO₂NHAr, przy czym R oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, Ar oznacza rodnik fenyłowy, n oznacza liczbę 1 lub 2, Y oznacza atom wodoru lub resztę fenyłową, **znamienny tym**, że zdwuazowany związek o wzorze ogólnym 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się sprzęganiu ze związkiem hydrazonowym o wzorze ogólnym 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, korzystnie w wodnym roztworze zasadowym od wodorotlenków lub węglanów alkalicznych w temperaturze 0—10°C.



WZOR 1



WZOR 2



WZOR 4



WZOR 3