

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29445.

C096, 57/00

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania barwników kadziowych.

Patent dodatkowy do patentu nr 27560.

Zgłoszono 25 maja 1938 r.

Udzielono 9 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 29 maja 1937 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 12 listopada 1953 r.

C096 57/00

W patencie nr 27 560 opisano sposób wytwarzania barwników kadziowych, polegający na tym, że pochodne karboksylowe jedno- lub wielordzeniowych karbocyklicznych lub heterocyklicznych związków pierścieniowych, zawierających jedną lub większą liczbę grup azowych albo azoksygrup, względnie ich pochodne funkcjonalne, zwłaszcza haloidki kwasów karbonowych, kondensuje się z aminami o układach pierścieniowych, dających się kadziować, przy czym obydwie składniki mogą zawierać jeszcze inne podstawniki.

Stwierdzono, że podobne cenne barwniki kadziowe otrzymuje się również, jeżeli kwasy karbonowe wspomnianego ro-

dzaju względnie ich pochodne funkcjonalne, zwłaszcza haloidki kwasów karbonowych, podda się reakcji z takimi aminami o dających się kadziować układach pierścieniowych, np. szeregu antrachinonowego, które zawierają w położeniu orto względem grupy aminowej grupę aminową, wodorotlenową lub merkaptową i które z tego powodu (przy kondensacji) są zdolne do tworzenia pierścienia imidoazolowego względnie pierścienia oksazolowego lub tiazolowego, a więc pierścienia azolowego.

Podobnie jak w sposobie według patentu nr 27 560 mogą i w sposobie według wynalazku niniejszego obydwie składniki

zawierać w cząsteczce jeszcze i inne podstawniki. Nowe te produkty kondensacji wytwarza się celowo w rozpuszczalniku organicznym. Przy przemianie chlorobezwodników kwasowych wyżej wymienionych związków azowych względnie azoksyzwiązków z aminami kondensacja następuje częściowo już w temperaturze pokojowej; następnie reakcję tę przeprowadza się do końca w temperaturze podwyższonej, przy czym następuje jednocześnie tworzenie się pierścienia azolowego.

Takie same produkty kondensacji otrzymuje się stosując jako produkty wyjściowe takie aminy o dających się kadziować układach pierścieniowych, np. szeregu antrachinonowego, które w położeniu orto względem grupy aminowej zawierają inny odpowiedni podstawnik, jak np. chlorowiec, który po przeprowadzonej kondensacji wspomnianej aminy z kwasem karbonowym zastępuje się grupą aminową, wodorotlenową lub merkaptową względnie przemienia się w taką grupę. Bezpośrednio po tym następuje utworzenie pierścienia azolowego.

Nowe te barwniki barwią włókna roślinne z kadzi na różne kolory, zwłaszcza zaś na kolory żółte; tak otrzymane zabarwienia odznaczają się dobrą odpornością na gotowanie i na działanie chlorem, a w niektórych przypadkach wykazują szczególną odporność na działanie światła.

Przykład I. 28 kg soli sodowej 2 - amino - 1 - merkaptoantrachinonu w stanie znacznego rozdrobnienia zawiesza się w 200 kg nitrobenzenu w temperaturze pokojowej. Po dodaniu 16 kg dwuchlorobezwodnika kwasu azobenzenu - 4,4' - dwukarbonowego powoli podnosi się temperaturę przez ogrzewanie. W ciągu około 2 godzin mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia i następnie gotuje jeszcze w ciągu dłuższego czasu pod chłodnicą zwrotną. Powstały trudnorozpusz-

czalny produkt kondensacji odsysa się, przemywa i w razie potrzeby oczyszcza za pomocą rozcieńczonego roztworu podchlorynu sodowego. Wytworzony produkt reakcji rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z czerwonym zabarwieniem; barwi on bawełnę z czerwonej kadzi o odcieniu fiołkowym na bardzo trwałe zielonkawożółte odcienie.

Barwnik, wytworzony w taki sam sposób z dwuchlorobezwodnika kwasu 3,3' - dwumetoksyazobenzenu - 4,4' - dwukarbonowego i soli sodowej 2 - amino - 1 - merkaptoantrachinonu, barwi bawełnę również na bardzo trwałe żółte odcienie.

Jeżeli w wyżej podany sposób będzie się kondensowało taką samą ilość soli sodowej 2 - amino - 1 - merkaptoantrachinonu z 16 kg dwuchlorobezwodnika kwasu azoksybenzeno - 4,4' - dwukarbonowego, wówczas otrzymuje się barwnik, który rozpuszcza się w zasadowym roztworze wodorosiarczyny sodu i w postaci tak otrzymanego leukozwiązku utrwała się na włóknie oraz daje takie samo zabarwienie, jak barwnik będący produktem kondensacji, otrzymanym według ustępu 1 niniejszego przykładu.

Przykład II. Do zawiesiny 28 kg soli sodowej 2 - amino - 1 - merkaptoantrachinonu w 300 kg nitrobenzenu dodaje się 16 kg dwuchlorobezwodnika kwasu azobenzenu - 3,3' - dwukarbonowego. Mieszaninę tę miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu około 3 godzin, po czym gotuje się ją w ciągu około 8 godzin pod chłodnicą zwrotną; wytworzony produkt reakcji odsysa się jeszcze na ciepło. Otrzymany produkt kondensacji, który rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór o słabym żółtobrazowym zabarwieniu, barwi bawełnę z roztworu wodorosiarczyny sodu o barwie czerwonej z odcieniem fiołkowym na żółto z mocnym zielonym odcieniem. Zabarwienia te są bardzo cenne ze względu na ich trwałość.

W razie potrzeby barwnik można oczyścić przez traktowanie roztworem podchlorynu sodu.

Prawie taki sam barwnik otrzymuje się, jeżeli sposobem według niniejszego przykładu zamiast dwuchlorobezwodnika kwasu azobenzenu - 3,3' - dwukarbonowego będzie się stosowało odpowiednią ilość dwuchlorobezwodnika kwasu 4,4' - dwuchloroazobenzenu-3,3'-dwukarbonowego.

Przykład III. 28 kg soli sodowej 2 - amino - 1 - merkaptioantrachinonu kondensuje się w nitrobenzenie w sposób podany w przykładzie II z 23 kg dwuchlorobezwodnika kwasu dwufenyloazodwufenylo - 4,4' - dwukarbonowego. Utworzony barwnik rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym dając czerwony roztwór o fiołkowym odcieniu. Barwi on bawełnę z fiołkowoczerwonej kadzi na bardzo trwałe żółte odcienie.

Jeżeli do kondensacji z 2 - amino - 1 - merkaptioantrachinonem będzie się stosowało chlorobezwodniki kwasów dwu- i wielokarbonowych, wymienionych w przykładach XVII—XXVIII patentu nr 27560, wówczas otrzymuje się również cenne barwniki, które się rozpuszczają w kwasie siarkowym dając roztwory zabarwione żółtobrazowo do ciemnoczerwonego i które barwią włókna roślinne z brązowych do fiołkowych kadzi na trwałe żółte odcienie.

Przykład IV. Do roztworu 24 kg 1 - amino - 2 - oksyantrachinonu w 300 kg nitrobenzeniu, ogrzanego do temperatury 160°C, dodaje się 16 kg dwuchlorobezwodnika kwasu azobenzenu - 4,4' - dwukarbonowego i następnie gotuje w ciągu około 8 godzin pod chłodnicą zwrotną. Produkt kondensacji, który wydziela się prawie całkowicie już na gorąco, odsysa się i przemywa. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym dając roztwór zabarwiony pomarańczowoczerwono; barwi on bawełnę z ciemnoczerwonej kadzi na bar-

dzo trwałe żółte kolory o odcieniu nieco zielonym. Otrzymany barwnik jest również bardzo odporny na działanie chloru, dzięki czemu można go z łatwością oczyścić przez dodatkowe chlorowanie.

Barwnik, otrzymany w taki sam sposób z dwuchlorobezwodnika kwasu dwufenyloazodwufenylo - 4,4' - dwukarbonowego, barwi bawełnę również na bardzo trwałe żółte kolory o odcieniu nieco zielonym.

Przykład V. Do roztworu 24 kg 1 - metyloamino - 2 - amino - 3 - bromoantrachinonu w 300 kg trójchlorobenzenu dodaje się mieszając w temperaturze około 160°C 16 kg dwuchlorobezwodnika kwasu azobenzenu - 4,4' - dwukarbonowego, po czym mieszaninę reakcyjną gotuje się w ciągu około 8 godzin pod chłodnicą zwrotną. Produkt kondensacji, który strąca się już na ciepło, odsysa się i przemywa. Otrzymany barwnik rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym dając żółto zabarwiony roztwór i barwi bawełnę z czerwonej kadzi na bardzo trwałe żółte odcienie.

Zupełnie podobny barwnik otrzymuje się, jeżeli zamiast dwuchlorobezwodnika kwasu azobenzenu - 4,4' - dwukarbonowego będzie się stosowało jako składnik kondensacji dwuchlorobezwodnik kwasu azobenzenu - 3,3' - dwukarbonowego.

Przykład VI. 14 kg soli sodowej 1 - amino - 2 - merkaptioantrachinonu kondensuje się z 8 kg dwuchlorobezwodnika kwasu azobenzenu - 4,4' - dwukarbonowego ogrzewając mieszaninę reakcyjną w ciągu dłuższego czasu w nitrobenzenie do temperatury 220°C przy jednoczesnym mieszaniu. Powstały produkt kondensacji wydziela się jak zwykle, tj. odfiltrowuje, przemywa osad i suszy. Rozpuszcza się on w stężonym kwasie siarkowym dając pomarańczowoczerwony roztwór i barwi bawełnę z ciemnoczerwonej kadzi na bardzo trwałe żółte kolory o zielonym odcieniu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania barwników kadziowych według patentu nr 27 560, znamienny tym, że kwasy karbonowe związków azowych względnie azoksyw związków, wymienionych w patencie nr 27 560, względnie ich pochodne funkcjonalne, zwłaszcza haloidki kwasów karbonowych, kondensuje się z takimi aminami o dających się kadziować układach pierścieniowych, które w położeniu orto względem grupy aminowej posiadają grupę aminową, wodorotlenową lub merkaptową i które z tego powodu są zdolne podczas kondensacji do tworzenia pierścienia azolowego.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że do kondensacji stosuje się takie aminy o dających się sprzęgać układach pierścieniowych, które w położeniu orto względem grupy aminowej posiadają inny odpowiedni podstawnik, jak np. chlorowiec, który po dokonanej kondensacji zostaje przemieniony w grupę aminową, wodorotlenową lub merkaptową względnie zostaje taką grupą zastąpiony, po czym dopiero skutecznia się tworzenie pierścienia azolowego.

I. G. F a r b e n i n d u s t r i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t.
Zastępca: inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.