



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 18.I.1966 (P 112 514)

Pierszeństwo \_\_\_\_\_

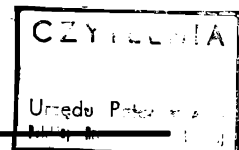


Opublikowano 15.V.1968

Kl. 22 a,  $\#$  45/48

MKP C 09 b 45/48

UKD



Twórca wynalazku: Edward Kubicki

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

### Sposób otrzymywania kobaltokompleksowych barwników formazylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kobaltokompleksowych barwników formazylowych, przeznaczonych do barwienia włókien proteinowych i poliamidowych z kąpeli obojętnej lub słabo kwaśnej. Barwniki takie zawierają dwie cząsteczki związku formazylowego związane kompleksowo z jednym atomem kobaltu.

W opisie patentowym nr 55361 opisany został sposób otrzymywania kobaltowanych barwników formazylowych typu 1:2 polegający na wytwarzaniu jednolitych barwników tego rodzaju.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się mieszaninę formazyłowe barwniki kobaltokompleksowe typu 1:2 o wzorze 1, w którym X i Y oznaczają dwa różne podstawniki takie jak atom wodoru, grupa nitrowa, atom chloru, grupa sulfonamidowa, itd., występujące w położeniu 4, 5 lub 6 w pierścieniu benzenowym,  $R_1$  i  $R_2$  mogą być takie same lub różne i oznaczają atom wodoru lub niskocząsteczkowy rodnik alkilowy,  $K^+$  oznacza kation metalu alkalicznego, a grupa  $-SO_2NR_1R_2$  związana jest z pierścieniem benzenowym w położeniu 3 lub 4.

Barwniki takie stanowią rozpuszczalne w wodzie sole alkaliczne barwnych formazyłowych kompleksów typu 1:2, w których atom kobaltu o liczbie koordynacyjnej 6 związany jest z dwoma cząsteczkami związków formazyłowych o wzorach 3 i 4, w których X, Y,  $R_1$  i  $R_2$  mają wyżej podane znaczenia.

2

Otrzymywanie takich barwników polega na sprzęganiu mieszaniny zdwuazowanych dwu różnych pochodnych 2-aminofenolu, z których jeden lub obydwa nie zawierają w cząsteczce niejonizujących podstawników ułatwiających rozpuszczalność w wodzie, z fenylohydrazonem aldehydu benzoowego o wzorze 2, w którym  $R_1$  i  $R_2$  mają wyżej podane znaczenie i następnym metalizowaniu mieszaniny utworzonych związków formazyłowych o wzorach 3 i 4, w których wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, działaniem soli kobaltu.

Kobaltowanie prowadzi się w temperaturze 20°—80°C w wodnych roztworach zasadowych od wodorotlenków alkalicznych, działaniem wodnych roztworów soli kobaltu dwuwartościowego jak chloru, azotanu lub siarczany kobaltowego. Takie same barwniki otrzymuje się przy zastosowaniu jako środka metalizującego kompleksowych soli trójwartościowego kobaltu np. chlorku sześćoaminokobaltowego. Związki oddające atom kobaltu stosuje się w ilości jednego mola na dwa mole mieszaniny związków formazyłowych.

Kobaltowanie można prowadzić także bezpośrednio w czasie operacji sprzęgania, dodając sól kobaltu do mieszaniny obydwu zdwuazowanych pochodnych 2-aminofenolu. Jako komponenty czynne do reakcji sprzęgania stosuje się mieszaniny zdwuazowanych: 2-aminofenolu i 4-chloro--2-aminofenolu; 2-aminofenolu i 4-nitro-2-aminofenolu; 2-aminofenolu i 2-aminofenolo-4-sulfonamidu;

2-aminofenolu i 6-nitro-2-aminofenolo-4-sulfonamidu; 4-chloro-2-aminofenolu i 4-nitro-2-aminofenolu; 4-chloro-2-aminofenolu i 2-aminofenolo-4-sulfonamidu; 4-nitro-2-aminofenolu i 2-aminofenolo-4-sulfonamidu, 4-chloro-2-aminofenolu i 6-nitro-2-aminofenolo-4-sulfonamidu lub inne. Jako składniki biernie stosuje się takie hydrazony jak: 4- lub 3-sulfonamidofenylohydrazon aldehydu benzoowego, 4- lub 3-sulfonmetyloamidofenylohydrazon aldehydu benzoowego itd. Na 1 mol składnika biernego przypada 1 mol takiej mieszaniny dwu składników czynnych, w której jeden z tych składników stanowi co najmniej  $\frac{1}{3}$  mola. Utworzone kobaltokompleksowe barwniki formazyłowe typu 1:2 wydziela się z roztworu po zakończeniu metalizowania przez wysolenie i obniżenie zasadowości roztworu dodatkiem związków wiążących nadmiar wolnych alkaliów.

Otrzymane po odsączeniu, wysuszeniu past i zmieleniu gotowe barwniki stanowią szaro-błękitne lub szaro-czarne proszki rozpuszczalne w wodzie, dobrze rozpuszczalne w alkoholach, acetonie i estrach z zabarwieniem szaro-błękitnym lub szarym. Barwią wełnę, jedwab naturalny i włókna poliamidowe w odcieniach błękitno-szarych do zielonkawo-szarych o wysokich trwałościach użytkowych.

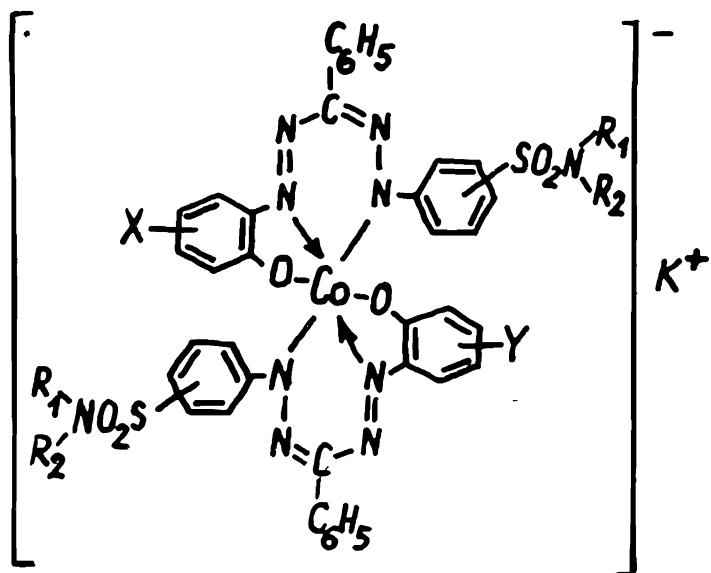
W poniższym przykładzie części wagowe oznaczają gramy, a części objętościowe — mililitry.

Przykład. Mieszaninę 7,2 części wagowych 4-chloro-2-aminofenolu i 7,7 części wagowych 4-nitro-2-aminofenolu dwuazuje się w zwykły sposób i sprzega z 27,5 częściami wagowymi 4-sulfonamidofenylohydrazonu aldehydu benzoowego w 400 częściach objętościowych wody i 40 częściami wagowych 30% roztworu wodorotlenku sodu. Sprzeganie prowadzi się w temperaturze 10—20°C w ciągu 1 godziny. Wytworzony roztwór mieszaniny związków formazyłowych ogrzewa się do temperatury 75—80°C i zadaje mieszając roztworem zawierającym 11,9 części wagowych sześciowodnego chlorku kobaltowego w 100 częściach objętościowych wody. Po 1 godzinie mieszania w temperaturze 75—80°C utworzony roztwór barwnika kobaltokompleksowego przesącza się na ciepło i wytrąca barwnik przez wysolenie solą kuchenną i dodatek rozcieńczonego kwasu octowego lub wodorowęglanu sodu. Po odsączeniu, wysuszeniu w temperaturze 60—80°C i zmieleniu barwnika otrzymuje się szaro-błękitny proszek rozpuszczalny w wodzie z kolorem szarym, barwiący wełnę z kąpieli obo-

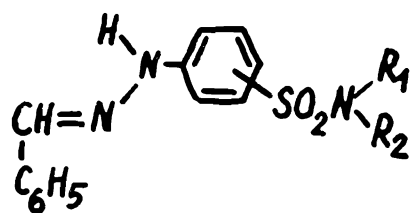
jętej lub słabo-kwaśnej w trwałych odcieniach szarych.

#### Zastrzeżenia patentowe

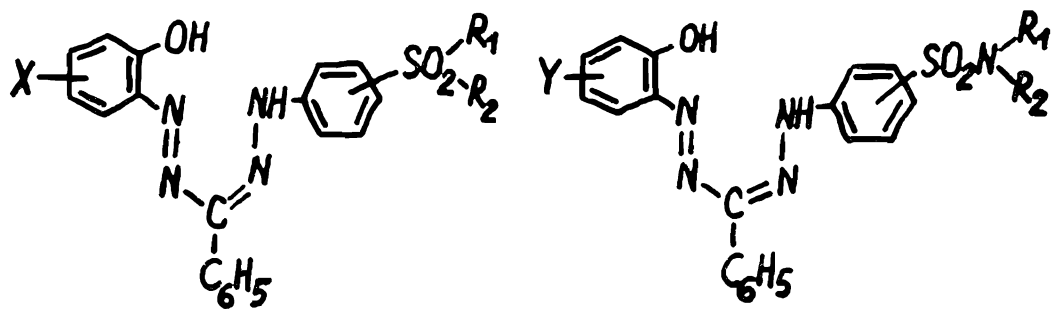
1. Sposób otrzymywania kobaltokompleksowych barwników formazyłowych typu 1:2 w postaci rozpuszczalnych w wodzie soli alkalicznych o wzorze 1, w którym X i Y oznaczają dwa różne podstawniki takie jak atom wodoru, grupa nitrowa, atom chloru, grupa sulfonamidowa, występujące w położeniu 4, 5 lub 6 w pierścieniu benzenowym,  $R_1$  i  $R_2$  mogą być takie same lub różne i oznaczają atom wodoru lub niskocząsteczkowy rodnik alkilowy,  $K^+$  oznacza kation metalu alkalicznego, a grupa  $-SO_2NR_1R_2$  związana jest z pierścieniem benzenowym w położeniu 3 lub 4, **znamienny tym**, że mieszaninę zdwuazowanych dwu różnych pochodnych 2-aminofenolu, z których jedna lub obydwie nie zawierają w cząsteczce niejonizujących podstawników ułatwiających rozpuszczalność w wodzie, sprzega się w wodnych roztworach zasadowych od wodorotlenków alkalicznych z fenylhydrazonem aldehydu benzoowego o wzorze 2, w którym  $R_1$  i  $R_2$  mają podane wyżej znaczenia, a następnie otrzymaną mieszaninę zawierającą związki o wzorach 3 i 4, w których wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się metalizowaniu solami kobaltu w środowisku alkalicznym lub wyżej wymienioną mieszaninę dwuazowanych pochodnych 2-aminofenolu zmieszaną z solami kobaltu poddaje się w środowisku alkalicznym reakcji z fenylhydrazonami aldehydu benzoowego o wzorze 2.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składniki czynne do reakcji sprzegania stosuje się mieszaninę dwu różnych zdwuazowanych związków pochodnych 2-aminofenolu, z których jeden lub obydwa nie zawierają w cząsteczkach podstawnika sulfonamidowego.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że na 1 mol użytego fenylhydrazonu aldehydu benzoowego o wzorze 2, w którym  $R_1$  i  $R_2$  mają wyżej podane znaczenia stosuje się 1 mol takiej mieszaniny dwu składników czynnych, w której jeden z tych składników stanowi co najmniej  $\frac{1}{3}$  mola.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję metalizowania prowadzi się w wodnym roztworze zasadowym od wodorotlenków alkalicznych w temperaturze 20—80°C.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3

Wzór 4