

Warszawa, dnia 15 lutego 1952 r.



C 09 b 43/12

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34671

K.. 22 a, 43/12

Ciba Societe Anonyme

(Bazyleja, Szwajcaria)

Sposób wytwarzania barwników jednoazowych

Udzielono z mocą od dnia 20 grudnia 1947 r.

Pierwszeństwo: 6 października 1944 r. dla zastrz. 1; 22 sierpnia 1945 r. dla zastrz. 2 (Szwajcaria)

W patentach nr 28774 i 29004 opisano sposób otrzymywania estrów barwników wytwarzanych przez traktowanie barwników zawierających grupy wodorotlenowe organicznymi środkami acylującymi, które zawierają co najmniej jeden podstawnik nadający środkowi acylującemu rozpuszczalność, ewentualnie po odpowiedniej przemianie. Produkty estrowania stosowano przede wszystkim do barwienia materiałów celulozowych.

Estry dające się otrzymać sposobami według patentów nr 28774 i 29004 dają się chromować z dobrym skutkiem na włóknach zwierzęcych w obecności siarczanu amonu i chromianu potasu.

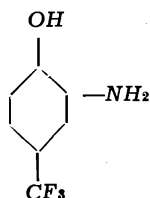
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników azowych, polegający na tym, że barwniki o,o'-dwuoksyjednoazowe (otrzymywane przez sprzęganie dwuazonowanych o-oksyloowanych amin aromatycznych ze sprzęgającymi się w położeniu orto względem grupy wodo-

rotlenowej składnikami sprzęgania, dobranymi tak, aby wytworzone barwniki o,o'-dwuoksyjednoazowe zawierały grupę nitrową lub co najmniej dwa atomy chlorowca), traktuje się w obecności zasad trzeciorzędowych takimi organicznymi środkami acylującymi, które obok grup powodujących acylowanie zawierają co najmniej jeden podstawnik nadający, ewentualnie po odpowiedniej przemianie, produktom acylowania rozpuszczalność w wodzie.

Estry te otrzymuje się przede wszystkim z barwników o,o'-dwuoksyazowych, wytwarzanych z o-wodorotlenowych związków dwuazonowych i takich aromatycznych lub heterocyklicznych oksydwiazków, które sprzęgają się w położeniu orto względem grupy wodorotlenowej pod warunkiem, iż oba składniki zostaną dobrane tak, aby tworzące się z nich barwniki o,o'-dwuoksyazowe zawierały grupę nitrową lub co najmniej dwa atomy chlorowca. Są to więc barwniki wytwarzane przez odpowiednie sprzę-

ganie związków dwuazonowych, które otrzymuje się np. z przytoczonych poniżej o-aminofenoli lub aminonaftoli albo ich pochodnych, ze składnikami sprzęgania w rodzaju przytoczonych poniżej oksywiązków.

Jako aminofenole stosuje się np. 1-oksy-2-aminobenzen, 1-oksy-2-amino-4-chlorobenzen, 1-oksy-2-amino-4-nitrobenzen, 1-oksy-2-amino-5-nitrobenzen, 1-oksy-2-amino-4,6-dwunitrobenzen, 1-oksy-2-amino-4,6-dwuchlorobenzen, 1-oksy-2-amino-3,4,6-trójkchlorobenzen, 1-oksy-2-amino-3,4,5,6-czterochlorobenzen, 1-oksy-2-amino-4-chloro-5- lub -6-nitrobenzen, 1-oksy-2-amino-4-nitro-6-chlorobenzen, fluorek 4-oksy-3-aminobenzylidenu o wzorze

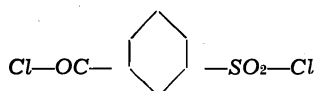


1-oksy-2-amino-4-metoksybenzen, 1-oksy-2-aminonaftalen, 2-oksy-1-aminonaftalen lub 1-oksy-8-aminonaftalen. Jako składniki sprzęgania stosuje się np. następujące związki wodorotlenowe: 1-oksynaftalen, 2-oksynaftalen, 1-oksy-4-chloronaftalen, 1-oksy-5,8-dwuchloronaftalen, 1-oksy-5-chloronaftalen, 2-oksy-6-metoksynaftalen, 2-oksy-7-metoksynaftalen, 2-oksy-4,6-dwuchloronaftalen, 2-oksy-4,6-dwubromonaftalen, 1-oksy-4-metoksynaftalen, 1-oksynaftaleno-4-metyloketon, 1-oksynaftaleno-4-fenyloketon, 1-oksy-4-etylenonaftalen, 1-oksy-5-nitronaftalen, 2-oksy-5-nitronaftalen, 2-oksy-6-nitronaftalen, dalej aryldy kwasu 2,3-oksynaftoesowego jak produkty kondensacji tego kwasu ze związkami aminowymi, np. z 1-aminobenzenem, 1-amino-2-metoksybenzenem lub 4-amino-1,1'-azobenzenem, ponadto związki szeregu benzenowego, jak 1-oksy-4-metylobenzen, 1-oksy-2-allylo-4-metylobenzen, 1-oksy-2-n-propylo-4-metylobenzen, 1-oksy-2-izopropylo-4-metylobenzen, 1-oksy-2-benzylo-4-metylobenzen, 1-oksy-2-metylo-4-etylobenzen, 1-oksy-2-etylo-4-metylobenzen, 1-oksy-2-metylo-4-izopropylobenzen, 1-oksy-2-metylo-4-cykloheksylobenzen, 1-oksy-2-metylo-4-benzylobenzen lub 1-oksy-2-benzylo-4-n-propylobenzen.

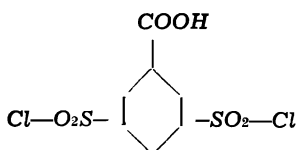
Jako związki wodorotlenowe można stosować również związki z grupą ketonową dającą się enolizować, np. 3-metylo-5-pirazolon, 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolon, 1-(2,5'-dwuchlorofenilo)-3-metylo-5-pirazolon, 1-(3'-chlorofenilo)-3-metylo-5-pirazolon, 1-(3'-nitrofenilo)-3-metylo-5-

pirazolon, 2,4-dwuchlorochinolina, anilid kwasu acetylooctowego, o-anizydyd kwasu acetylooctowego lub 2,4-dwuchloroanilid kwasu acetylooctowego.

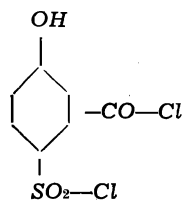
Wytworzone z tych składników barwniki azowe wchodzące w grę jako materiały wyjściowe w sposobie według wynalazku estryfikuje się środkami estryfikującymi według patentów nr 20774 i nr 29004, jak na przykład chlorkiem kwasu benzoilosulfonowego, dwuchlorkiem kwasu m-sulfobenzoowego o wzorze



3,5-dwusulfochlorkiem kwasu benzoowego o wzorze



dwuchlorkiem kwasu sulfosalicylowego o wzorze



chlorkiem kwasu sulfooctowego, chlorkiem 4-chlorometylobenzoilowym w obecności zasady trzeciorzędowej lub tiazolu.

Po ukończonej reakcji zasady trzeciorzędowej oddestylowuje się w próżni i pozostałość wprowadza do roztworu soli, przy czym wydzielają się produkty estrowania.

Można je otrzymywać również w postaci trudno rozpuszczalnych soli podwójnych, np. podwójnych soli cynkowych, dodając, np. do pierwotnej mieszaniny reakcyjnej, chlorku metalu, np. chlorku cynku, lub kwasów nieorganicznych albo organicznych.

W podanych dalej przykładach części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 36 części azobarwnika wytworzonego z dwuazonowanego 1-oksy-2-amino-4-chlorobenzenu i 1-oksy-5,8-dwuchloronaftalenu estryfikuje się w sposób następujący. Rozpuszcza się najpierw w temperaturze 50 — 60°C 44 — 60 części 3-sulfochlorku kwasu benzoowego w przybliżeniu w 180 częściach pirydyny. Następnie dodaje się, mieszając dokładnie, w temperaturze około 40°C wspomniane 36 części powyżej przytoczonego azobarwnika. Po kilku-

godziennym mieszaniu w temperaturze około 50°C odpędza się pirydynę w próżni, a pozostałość wprowadza do około 500 części 10%-owego roztworu chlorku sodu i miesza dopóty, aż barwnik rozdzieli się w roztworze równomiernie. Po tym mieszanie odsąca się, osad przemawia roztworem chlorku sodu i suszy w próżni. Otrzymuje się żółtobrunatny proszek, dobrze rozpuszczalny w wodzie i barwiący wełnę sposobem jednokąpielowym w obecności środków oddających chrom na kolor niebieski z odcieniem czerwonym.

Przykład II. 44 — 60 części 3-sulfochlorku kwasu benzoowego rozpuszcza się w 150 — 180 częściach pirydyny w temperaturze 60°C. Do roztworu tego w temperaturze około 40 — 50°C wprowadza się 40 części azobarwnika, wytworzonego z dwuazonowanego 1-oksy-2-amino-4,6-dwuchlorobenzenu i 1-oksy-5,8-dwuchloronaftalenu, i miesza, podnosząc ewentualnie temperaturę dopóty, aż próbka produktu reakcji w roztworze pirydynowym nie rozpuści się w wodzie klarownie. Po oddestylowaniu pirydyny i wymieszaniu pozostałości z roztworem chlorku sodu odsąca się osad i suszy. Otrzymuje się żółtobrunatny proszek, łatworozpuszczalny w wodzie, który barwi wełnę sposobem jednokąpielowym w obecności środków oddających chrom na kolor niebieski.

Zestrowanie można przeprowadzić również w ten sposób, iż 60 części 3-sulfochlorku kwasu benzoowego i 40 części azobarwnika miesza się w 200 częściach pirydyny w temperaturze 40 — 45°C w ciągu 3 godzin, oddestylowuje pirydynę w próżni, a następnie pozostałość wprowadza do 1000 części wody i otrzymany ester odsąca. Następnie zarabia się go 1000 części 5%-owego roztworu chlorku sodu, odsąca i suszy.

Ester barwnika otrzymany podobnie z dwuazonowanego 1-oksy-2-amino-3,4,6-trójklorobenzenu i 1-oksy-5,8-dwuchloronaftalenu nadaje się również do barwienia wełny sposobem chromowania dodatkowego.

Przykład III. Rozpuszcza się 45,5 części barwnika wytworzonego z dwuazonowanego 1-oksy-2-amino-4-chlorobenzenu i 2-oksy-4,6-dwubromonaftalenu w 160 częściach pirydyny, dodaje, mieszając dokładnie, 58 części 3-sulfochlorku kwasu benzoowego i miesza w temperaturze około 50°C dopóty, aż próbka mieszaniny będzie łatwo rozpuszczalna w wodzie. Po przeróbce barwnika sposobem według przykładu II otrzymuje się ciemny proszek, który jest łatwo rozpuszczalny w wodzie i barwi wełnę

sposobem jednokąpielowym z wodnego roztworu w obecności środków oddających chrom na trwały kolor czerwona-woniebieski.

Podobnie postępuje się w celu zestrowania barwnika wytworzonego z dwuazonowanego 1-oksy-2-aminobenzenu i 2-oksy-4,6-dwubromonaftalenu i otrzymuje się produkt o podobnych właściwościach.

Przykład IV. 35,0 części barwnika wytworzonego z dwuazonowanego 1-oksy-2-amino-4,6-dwuchlorobenzenu i 2,4-dwuoksynaftalenu miesza się w 150 częściach pirydyny z 38 częściami 3,5-dwusulfochlorku kwasu benzoowego dopóty, aż próbka tej mieszaniny będzie łatwo rozpuszczalna w wodzie. Po oddestylowaniu pirydyny w próżni pozostałość wprowadza się do roztworu chlorku sodu, odsąca i suszy. Otrzymuje się barwnik, który barwi wełnę z wodnego roztworu w obecności środków oddających chrom na kolor bordo czerwony.

Podobnie postępuje się przy estrowaniu barwnika wytworzonego z dwuazonowanego 1-oksy-2-amino-4-chlorobenzenu i 1-(2'-chlorofenilo)-3-metylo-5-pirazolonu, przy czym otrzymuje się barwnik barwiący wełnę sposobem podanym w powyższych przykładach na kolor czerwony.

Przykład V. 3,1 części barwnika wytworzonego z dwuazonowanego 1-oksy-2-amino-5-nitrobenzenu i 2-oksynaftalenu wprowadza się do roztworu utworzonego z 20 części pirydyny i 5,7 części 3-sulfochlorku kwasu benzoowego o temperaturze 40 — 45°C i w temperaturze tej miesza w ciągu 1 godziny. Następnie pirydynę oddestylowuje się w próżni i mieszając wprowadza pozostałość do 100 części 20%-owego roztworu soli kuchennej. Otrzymany barwnik odsąca się i suszy w próżni w temperaturze 80 — 40°C.

Barwnik w postaci czerwonego proszku rozpuszcza się w wodzie destylowanej z zabarwieniem pomarańczowym i barwi wełnę w obecności soli chromowych z roztworu obojętnego i również sposobem chromowania dodatkowego na bardzo trwały kolor czarny.

Przykład VI. 3,1 części barwnika otrzymanego z dwuazonowanego 1-oksy-2-amino-4-nitrobenzenu i 2-oksynaftalenu estryfikuje się i przerabia, jak podano w przykładzie I, z 5,7 częściami 3-sulfochlorku kwasu benzoowego. Otrzymany barwnik rozpuszcza się w wodzie destylowanej z zabarwieniem czerwona-żółtym i barwi wełnę w obecności soli chromowych metodami zwykłymi na trwały kolor brunatny.

Przykład VII. 3,4 części barwnika otrzymanego z dwuazonowanego 1-oksy-2-amino-4-chloro-5-nitrobenzenu i 2-oksynaftalenu estryfikuje się jak podano w przykładzie I, z 5,7 częściami 3-sulfochlorku kwasu benzoowego. Otrzymany barwnik rozpuszcza się w wodzie destylowanej z zabarwieniem czerwonym i barwi wełnę w obecności soli chromowych na kolor błękitu marynarskiego o bardzo dobrej trwałości.

Przykład VIII. 3,4 części barwnika, otrzymanego przez sprzężanie dwuazonowanego 1-oksy-2-amino-4-chloro-6-nitrobenzenu z 2-oksynaftalenem, estryfikuje się i przerabia,

jak podano w przykładzie I, z 5,7 częściami 3-sulfochlorku kwasu benzoowego. Zestryfikowany barwnik rozpuszcza się w wodzie destylowanej z zabarwieniem pomarańczowym i barwi wełnę w obecności soli chromowych na kolor niebieski o odcieniu czerwonym. Za pomocą 3,5-dwusulfochlorku kwasu benzoowego, jako środka acylującego, otrzymuje się wynik podobny.

Poniższa tabela podaje zestawienie barwników otrzymywanych sposobem według wynalazku.

TABELA

Dwuazonony z	składniki sprzężania	środek acylujący	kolor wełny po chromowaniu
1) 1-oksy-2-amino-5-nitrobenzen	1-oksy-5,8-dwuchloronaftalen	3-sulfochlorek kwasu benzoowego	zielenoniebieski
2) 1-oksy-2-amino-4-chloro-6-nitrobenzen	"	"	niebieski
3) "	1-oksy-4-metylobenzen	"	fiółkowobrunatny
4) 1-oksy-2-amino-4,6-dwunitrobenzen	"	"	brunatny
5) 1-oksy-2-amino-5-nitrobenzen	1-fenilo-3-metylo-5-pirazolon	3,5-dwusulfochlorek kwasu benzoowego	czerwony
6) 1-oksy-2-amino-4-nitrobenzen	"	"	pomarańczowy
7) "	2,4-dwuoksychinolina	"	czerwony
8) "	o-anizydyd kwasu acetylooctowego	"	żółtopomarańczowy

Przykład IX. Do kąpieli farbiarskiej, zawierającej na 4000 części wody 1 część barwnika wytworzonego sposobem według pierwszego ustępu przykładu III, 2,5 części siarczanu amonu, 2,5 części chromianu sodu oraz 10 części soli glauberskiej, wprowadza się w temperaturze 60°C 100 części dobrze zwilżonej wełny, podnosi temperaturę kąpieli w ciągu 30 minut do wrzenia i barwi gotując w ciągu 45 minut. Następnie dodaje się 0,5 — 1% kwasu octowego 40%-owego i gotując barwi jeszcze w ciągu godziny. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się wełnę zabarwioną na trwały kolor czysto niebieski.

Przykład X. Do kąpieli farbiarskiej, zawierającej na 4000 części wody 1 część barwnika otrzymanego sposobem według przykładu IX, 4 części kwasu octowego oraz 10 części soli glauberskiej, wprowadza się w temperaturze

60°C 100 części dobrze zwilżonej wełny, podnosi temperaturę kąpieli w ciągu 30 minut do wrzenia i barwi gotując w ciągu 45 minut. Następnie dodaje się 1 część kwasu siarkowego o stężeniu 66° Bé i gotując barwi jeszcze w ciągu 15 minut, ochładza kąpiel farbiarską do temperatury 70°C, dodaje 1 część dwuchromianu potasu, podgrzewa ją do wrzenia i gotując chromuje w ciągu 40 minut. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się wełnę zabarwioną trwale na kolor błękitu marynarskiego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników jednoazowych, znamieny tym, że barwniki o,o'-dwuoksyjednoazowe (otrzymywane przez sprzężanie dwuazonowanych o-oksyloowanych amin aromatycznych ze sprzęgającymi się w położeniu orto względem grupy wodorotlenowej

składnikami sprzęgania dobranymi tak, aby wytworzone barwniki o,o'-dwuoksyjednoazowe zawierały grupę nitrową lub co najmniej dwa atomy chlorowca), traktuje się w obecności zasad trzeciorzędowych takimi organicznymi środkami acylującymi, które obok grup powodujących acylowanie zawierają co najmniej jeden podstawnik nadający, ewentualnie po odpowiedniej przemianie, produktom acylowania rozpuszczalność w wodzie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako barwniki o,o'-dwuoksyjednoazowe stosuje się barwniki otrzymywane przez sprzęganie dwuazonowanego 5-nitro-2-amino-1-oksybenzenu ze składnikami sprzęgania, które sprzęgają się w położeniu orto względem grupy wodorotlenowej.

C i b a . S o c i é t é A n o n y m e
Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy