



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.⁷ **C09B 35/00**

Zgłoszono: 29.11.79 (P. 219979)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 06.10.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982

Twórcy wynalazku: Jan Kraska, Kazimierz Blus

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania nowych barwników pochodnych kwasu 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych barwników pochodnych kwasu 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru, grupę metylową, R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metoksyłową, R_3 oznacza atom wodoru, grupę nitrową podstawioną w położeniu meta- lub para- lub grupę sulfonową podstawioną w położeniu meta- lub para-, R_4 oznacza atom wodoru, grupę metylową lub grupę sulfonową.

Sposób otrzymywania nowych barwników pochodnych kwasu 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie polega na tym, że barwnik monoazowy o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie zdwuazowany metodą prostą lub odwrotną w środowisku wodnym w temperaturze 0–10°C w ciągu 1–10 godzin, poddaje się reakcji sprzęgania z barwnikiem monoazowym o wzorze ogólnym 3, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie w środowisku wodnym w temperaturze 0–10°C przy pH 8–10 w ciągu 1–20 godzin. Otrzymany w wyniku tej reakcji barwnik trisazowy o wzorze ogólnym 4, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie poddaje się hydrolizie grupy acetyloaminowej w środowisku wodnym w temperaturze 70–100°C w ciągu 1–5 godzin, a powstały w wyniku tej reakcji barwnik trisazowy o wzorze ogólnym 5, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji dwuazowania metodą prostą lub odwrotną w środowisku wodnym w temperaturze 0–10°C w ciągu 1–10 godzin i następnie sprzęganiu z pochodnymi m-fenilenodwuaminami takimi, jak m-toluilenodwuamina, m-fenilenodwuamina, kwas 2,4-dwuaminobenzenosulfonowy w środowisku wodnym w temperaturze 0–10°C przy pH 3–6.

Barwnik monoazowy o wzorze ogólnym 2 otrzymuje się przez dwuazowanie kwasu p-aminoacetanilidosulfonowego-2 w środowisku wodnym w temperaturze 0–10°C, a następnie sprzęganie z pochodnymi aniliny, korzystnie z m-toluidyną lub p-krezydyną w środowisku wodnym w temperaturze 0–10°C przy pH 3–6.

Barwnik monoazowy o wzorze ogólnym 3, otrzymuje się przez dwuazowanie amin takich, jak anilina, p-nitroanilina, m-nitroanilina, kwas sulfanilowy, kwas metanilowy w środowisku wodnym w temperaturze 0–25°C, a następnie sprzęganie z kwasem 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowym-3,6 w środowisku wodnym w temperaturze 0–25°C przy pH 3–6.

Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku stosuje się do barwienia włókien celulozowych na kolor czarny z odcieniem zielonym. Wybarwienia uzyskane za pomocą tych barwników charakteryzują się wysoką odpornością, zwłaszcza wobec światła i czynników mokrych.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej niżej podane przykłady nie ograniczając jego zakresu. Części i procenty podane w przykładach oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. 13,8 części p-nitroaniliny mieszano w ciągu 4 godzin z 35 częściami 30% kwasu solnego, po czym dodano 100 części lodu i 6,9 części azotynu sodowego rozpuszczonego w 25 częściach wody. Reakcję dwuazowania p-nitroaniliny prowadzono w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 4°C. W międzyczasie rozpuszczono 31,9 części kwasu 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 w 56 częściach 10% roztworu węglanu sodowego. Uzyskany roztwór po schłodzeniu do temperatury 10°C wiano do zdwuazowanej p-nitroaniliny. Proces sprzęgania zdwuazowanej p-nitroaniliny z kwasem 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowym-3,6 prowadzono w temperaturze 15°C w ciągu 2 godzin. 23 części kwasu p-aminoacetanilidosulfonowego-2 rozpuszczono w 100 częściach wody i 35 częściach 10% roztworu węglanu sodowego. Do roztworu tego dodano następnie 6,9 części azotynu sodowego rozpuszczonego w 25 częściach wody, po czym całość schłodzono do temperatury 0°C i wkroplono w ciągu 0,5 godziny do 30 części kwasu solnego. Dwuazowanie kwasu p-aminoacetanilidosulfonowego-2 prowadzono w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 5°C, po czym wkroplono 11,3 części m-toluidyny. Po 1 godzinie mieszania wkroplono 8,2 części bezwodnego octanu sodowego rozpuszczonego w 25 częściach wody. Proces sprzęgania zdwuazowanego kwasu p-aminoacetanilidosulfonowego-2 z m-toluidyną prowadzono w ciągu 10 godzin w temperaturze 4°C. Otrzymany w wyniku reakcji sprzęgania barwnik monoazowy zakwaszono do odczynu wyraźnie kwaśnego, ogrzano do temperatury 70°C, mieszano w ciągu 1 godziny i odfiltrowano. Odfiltrowany osad barwnika monoazowego rozbełtano w 200 częściach wody i 30 częściach 30% kwasu solnego, schłodzono do temperatury 0°C i do tak otrzymanej mieszaniny wkroplono 6,9 części azotynu sodowego rozpuszczonego w 25 częściach wody. Dwuazowanie barwnika monoazowego, kwas p-aminoacetanilidosulfonowy-2 sprzęgnięty z m-toluidyną, prowadzono w ciągu 2 godzin w temperaturze 6°C, po czym powstały związek dwuazoniowy barwnika monoazowego wkroplono do uprzednio otrzymanego barwnika p-nitroanilina sprzęgnięta z kwasem 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowym-3,6 rozpuszczonego w 500 częściach 10% roztworu węglanu sodowego. Temperatura reakcji sprzęgania wynosiła 5°C, pH = 8, czas sprzęgania 8 godzin. Mieszaninę reakcyjną po procesie sprzęgania podgrzano do temperatury 70°C i wysolono chlorkiem sodowym. Po wysoleniu odfiltrowano pastę barwnika trisazowego, którą rozbełtano następnie w 600 częściach wody, dodano 88 części 94% kwasu siarkowego rozcieńczonego lodem w stosunku 1:1. Uzyskany w ten sposób roztwór ogrzewano następnie w ciągu 4 godzin w temperaturze 80°C, po czym dodano 200 części wody i odfiltrowano osad barwnika trisazowego. Barwnik ten rozbełtano w 300 częściach wody i przez dodanie 30% roztworu wodorotlenku sodowego doprowadzono pH roztworu do odczynu obojętnego. Następnie do roztworu barwnika trisazowego dodano 30 części 30% kwasu solnego, schłodzono do temperatury 0°C i wkroplono w ciągu 1 godziny 6,9 części azotynu sodowego rozpuszczonego w 25 częściach wody. Dwuazowanie barwnika trisazowego prowadzono w ciągu 2 godzin w temperaturze 5°C, po czym do tak powstałej soli dwuazoniowej wkroplono 10,8 części m-fenilenodwuaminy rozpuszczonej w 50 częściach wody i 13 częściach 30% kwasu solnego, ochłodzonej do temperatury 5°C. Po 1 godzinie mieszania wkroplono 8,2 części bezwodnego octanu sodowego rozpuszczonego w 25 częściach wody. Mieszanie kontynuowano w ciągu 2 godzin, po czym dodano 16 części węglanu sodowego i temperaturę mieszaniny doprowadzono do temperatury 70°C, a następnie barwnik stanowiący produkt reakcji wysolono chlorkiem sodowym. Uzyskany barwnik odfiltrowano i wysuszono w temperaturze 60°C.

Otrzymano 93 części barwnika barwiącego włókna celulozowe na kolor czarny z odcieniem zielonym.

Przykład II. 13,8 części m-nitroaniliny mieszano w ciągu 4 godzin z 35 częściami 30% kwasu solnego, po czym dodano 100 części lodu i 6,9 części azotynu sodowego rozpuszczonego w 25 częściach wody. Dwuazowanie m-nitroaniliny prowadzono w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 5°C. W międzyczasie rozpuszczono 31,9 części kwasu 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 w 56 częściach 10% roztworu węglanu sodowego. Roztwór ten po schłodzeniu do temperatury 5°C wiano do zdwuazowanej m-nitroaniliny. Reakcję sprzęgania kwasu 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 ze zdwuazowaną m-nitroaniliną prowadzono w temperaturze 3°C w ciągu 2 godzin. Dalej postępowano jak w przykładzie I.

Otrzymano 91 części barwnika barwiącego włókna celulozowe na kolor czarny z odcieniem zielonym.

Przykład III. 17,3 części kwasu sulfanilowego rozpuszczono w 65 częściach 10% roztworu węglanu sodowego i dodano 50 części lodu oraz 30 części 30% kwasu solnego. Do tak przygotowanego roztworu wkroplono w ciągu 0,5 godziny 6,9 części azotynu sodowego rozpuszczonego w 25 częściach wody. Proces dwuazowania kwasu sulfanilowego prowadzono w ciągu 0,5 godziny w temperaturze 10°C. W międzyczasie 31,9 części kwasu 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 rozpuszczono w 56 częściach 10% roztworu węglanu sodowego, schłodzono do temperatury 5°C, po czym otrzymany roztwór dodano do zdwuazowanego kwasu sulfanilowego. Sprzęganie zdwuazowanego kwasu sulfanilowego z kwasem 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowym-3,6 prowadzono w temperaturze ok. 5°C w ciągu 5 godzin. Dalej postępowano jak w przykładzie I.

Otrzymano 98 części barwnika barwiącego włókna celulozowe na kolor czarny z odcieniem zielonym.

Przykład IV. Do soli dwuazoniowej barwnika trisazowego otrzymanego jak w przykładzie I wkropiono 12,2 części m-toluilenodwuaminy rozpuszczonej w 50 częściach wody i 13 częściach 30% kwasu solnego, schłodzonej przed wkropleniem do temperatury 10°C. Po 1 godzinie mieszania do otrzymanej mieszaniny dodano ponadto 8,2 części bezwodnego octanu sodowego rozpuszczonego w 25 częściach wody. Następnie całość mieszało w ciągu 2 godzin, po czym dodano 16 części węglanu sodowego i ogrzewano w ciągu 1 godziny do temperatury 60°C. Produkt reakcji wysolono chlorkiem sodowym, odfiltrowano i wysuszono w temperaturze 60°C.

Otrzymano 100 części barwnika barwiącego włókna celulozowe na kolor czarny z odcieniem zielonym.

Przykład V. 18,8 części kwasu 2,4-dwuaminobenzenosulfonowego-1 rozpuszczono w 60 częściach wody i 13 częściach 30% kwasu solnego. Roztwór ten po schłodzeniu do temperatury 5°C wkropiono do soli dwuazoniowej barwnika trisazowego, otrzymanej jak w przykładzie I. Następnie do mieszaniny tej dodano 8,2 części bezwodnego octanu sodowego w 25 częściach wody i całość mieszało w ciągu 2 godzin. Po dodaniu 16 części węglanu sodowego i ogrzaniu do temperatury 60°C, z mieszaniny reakcyjnej wysolono chlorkiem sodowym produkt reakcji, który odfiltrowano i wysuszono w temperaturze 60°C.

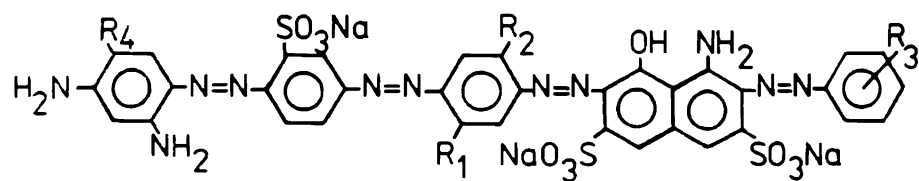
Otrzymano 91 części barwnika barwiącego włókna celulozowe na kolor czarny z odcieniem zielonym.

Przykład VI. 23 części kwasu p-aminoacetanilidosulfonowego-2 rozpuszczono w 100 częściach wody i 35 częściach 10% węglanu sodowego. Do roztworu tego dodano 6,9 części azotynu sodowego rozpuszczonego w 25 częściach wody i po schłodzeniu do temperatury 0°C wkropiono w ciągu 0,5 godziny do 30 części 30% kwasu solnego. Dwuazowanie kwasu p-aminoacetanilidosulfonowego-2 prowadzono w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 0–5°C. Do roztworu po dwuazowaniu wkropiono 13,7 części p-krezydyny rozpuszczonej w 100 częściach wody z dodatkiem 13 części 30% kwasu solnego, schłodzonej do temperatury 5°C. Po 1 godzinie mieszania wkropiono 16,4 części bezwodnego octanu sodowego rozpuszczonego w 50 częściach wody. Sprzęganie zdwuazowanego kwasu p-aminoacetanilidosulfonowego-2 z p-krezydyną prowadzono w ciągu 6 godzin w temperaturze 5°C. Roztwór barwnika monoazowego otrzymanego w wyniku reakcji sprzęgania, podgrzano do temperatury 70°C, mieszało w ciągu 1 godziny, a otrzymany barwnik odfiltrowano. Otrzymany osad rozbełtano w 300 częściach wody i 30 częściach 30% kwasu solnego i po schłodzeniu do temperatury 0°C, wkropiono 6,9 części azotynu sodowego w 25 częściach wody. Dwuazowanie barwnika — kwas p-aminoacetanilidosulfonowy-2 sprzęgnięty z p-krezydyną — prowadzono w ciągu 4 godzin w temperaturze 5°C. Dalej postępowano jak w przykładzie I.

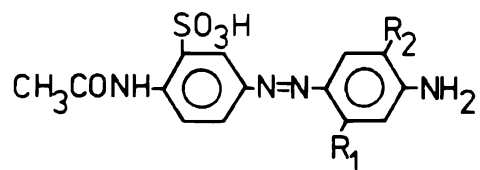
Otrzymano 93 części barwnika barwiącego włókna celulozowe na kolor czarny z odcieniem zielonym.

Zastrzeżenie patentowe

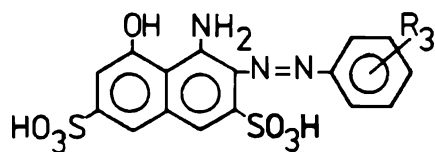
Sposób otrzymywania nowych barwników pochodnych kwasu 1-amino-8-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metoksyłową, R_3 oznacza atom wodoru, grupę nitrową podstawioną w położeniu meta- lub para-, grupę sulfonową podstawioną w położeniu meta- lub para-, R_4 oznacza atom wodoru, grupę metylową lub grupę sulfonową, **znamienny** tym, że barwnik monoazowy o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie otrzymany w wyniku dwuazowania kwasu p-aminoacetanilidosulfonowego-2 w środowisku wodnym w temperaturze 0–10°C i następnie sprzęgania z pochodnymi aniliny, korzystnie z m-toluidyną lub p-krezydyną w środowisku wodnym w temperaturze 0–10°C przy pH 3–6, poddaje się kolejnym reakcjom dwuazowania metodą prostą lub odwrotną w środowisku wodnym w temperaturze 0–10°C w ciągu 1–10 godzin i sprzęgania z barwnikiem monoazowym o wzorze ogólnym 3, w którym R_3 ma wyżej podane znaczenie w środowisku wodnym w temperaturze 0–10°C przy pH 8–10 w ciągu 1–20 godzin, a otrzymany w wyniku tych reakcji barwnik trisazowy o wzorze ogólnym 4, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie poddaje się hydrolizie grupy acetyloaminowej w środowisku wodnym w temperaturze 70–100°C w ciągu 1–5 godzin, w wyniku której powstały barwnik trisazowy o wzorze ogólnym 5, w którym R_1 , R_2 i R_3 mają wyżej podane znaczenie poddaje się dwuazowaniu metodą prostą lub odwrotną w środowisku wodnym w temperaturze 0–10°C w ciągu 1–10 godzin i sprzęganiu z pochodnymi m-fenilenodwuaminy takimi, jak m-toluilenodwuamina, m-fenilenodwuamina, kwas 2,4-dwuaminobenzenosulfonowy w środowisku wodnym w temperaturze 0–10°C przy pH 3–6.



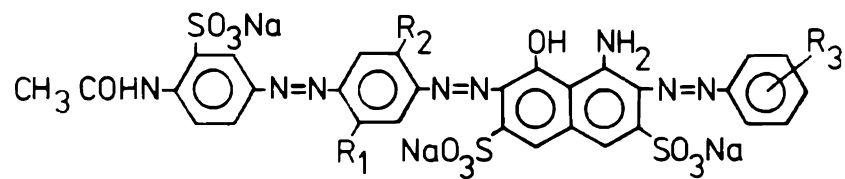
Wzôr 1



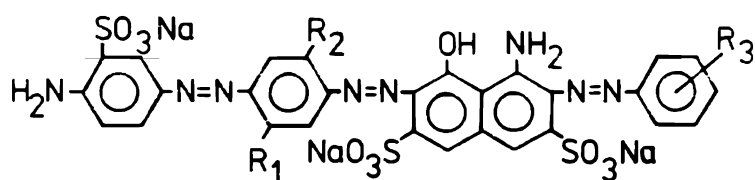
Wzôr 2



Wzôr 3



Wzôr 4



Wzôr 5