

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

113 776

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.06.79 (P. 216629)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.80

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1982

Int. Cl².

C09B 29/38

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Jan Kraska, Kazimierz Blus

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

Sposób otrzymywania nowych barwników kwasowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych barwników kwasowych pochodnych arylosulfonamidów o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub atom chloru, R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową podstawioną w położeniu orto- lub para- w stosunku do grupy sulfonamidowej, R_3 oznacza atom wodoru, grupę metylową lub metoksylovą, R_4 oznacza atom wodoru, grupę metylową lub metoksylovą, R_5 oznacza atom wodoru, grupę metylową lub grupę etylową, zaś A — oznacza składnik bierny w postaci 1-/2',5'-dwuchloro-/4'-sulfofenylo-3-metylopirazolonu-5, 1-/4'-sulfofenylo-/ -3-metylopirazolonu-5, 1-/4'-karboksyfenylo-/ -3-metylopirazolonu-5, 1-/4'-sulfofenylo-/ -3-karboksypirazolonu-5, kwasu 1-hydroksynaftalenosulfonowego-4, kwasu 2-hydroksynaftalenosulfonowego-6, kwasu 2-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6, kwasu 7-hydroksynaftalenodwusulfonowego-1,3, kwasu 8-benzamido-1-hydroksynaftalenosulfonowego-3,6, kwasu 6-benzamido-1-hydroksynaftalenosulfonowego-3, kwasu 7-amino-1-hydroksynaftalenosulfonowego-3, kwasu 8-benzenosulfonamido-1-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6, kwasu 8-/4'-metylo/ benzenosulfonamido-1-hydroksynaftalenosulfonowego-3,6, kwasu 6-benzenosulfonamido-1-hydroksynaftalenosulfonowego-3, kwasu 6-/4'-metylo/benzenosulfonamido-1-hydroksynaftalenosulfonowego-3.

Sposób otrzymywania nowych barwników kwasowych pochodnych arylosulfonamidów o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 i A mają wyżej podane znaczenie według wynalazku polega na tym, że aminy pochodne arylosulfonamidów o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji dwuazowania azotynem sodowym w środowisku wodnym lub wodno-alkoholowym w temperaturze 0–25°C w ciągu 1–10 godzin, a następnie reakcji sprzęgania ze składnikami biernymi takimi, jak 1-/2',5'-dwuchloro-/4'-sulfonylo-3-metylopirazolon-5, 1-/4'-sulfofenylo/ -3-metylopirazolon-5, 1-/4'-karboksyfenylo-/ -3-metylopirazolon-5, 1-/4'-sulfofenylo/ -3- karboksypirazolon-5, kwas 1-hydroksynaftalenosulfonowy-4, kwas 2-hydroksynaftalenosulfonowy-6, kwas 2-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6, kwas 7-hydroksynaftalenodwusulfonowy-1,3, kwas 8-benzamido-1-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6, kwas 6-benzamido-1-hydroksynaftalenosulfonowy-3, kwas 7-amino-1-hydroksynaftalenosulfonowy-3, kwas 8-benzenosulfonamido-1-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6, kwas 8-/4'-metylo/benzenosulfonamido-1-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6, kwas 6-benzenosulfonamido-1-hydroksynaftalenosulfonowy-3, kwas 6-/4'-metylo/benzenosulfonamido-1-hydroksynaftalenosulfonowy-3 w środowisku wodnym w temperaturze 0–25°C w ciągu 1–20 godzin, a produkt wydziela się ze środowiska reakcji ogólnie znanym sposobem.

Reakcję dwuazowania w sposobie według wynalazku prowadzi się metodą prostą lub odwrotną, zaś jako alkohol dodawany do środowiska reakcji dwuazowania stosuje się alkohol etylowy.

Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku można stosować do barwienia włókien poliamidowych, wełny, mieszanek poliamid-wełna na kolor żółty, oranż, czerwony i fioletowy. Barwniki te charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami użytkowymi i aplikacyjnymi, to jest bardzo dobrą egalizacją kryciem pasiastości barwionych materiałów oraz wysoką odpornością na działanie światła i czynników mokrych.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej podanej niżej przykłady nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Sporządzono roztwór 33,2 g chlorowodorku 3-/3'-chloro-2'-metylofenylosulfonamido/aniliny w 300 g wody i 22 g 30% wodorotlenku sodu, do którego dodano 6,9 g azotynu sodu rozpuszczonego w 20 g wody. Uzyskaną mieszaninę po ochłodzeniu do 0°C wkroplono w ciągu 0,5 godziny do 42 g 30% kwasu solnego. Reakcję dwuazowania prowadzono w temperaturze 4°C w ciągu 2 godzin.

W międzyczasie sporządzono roztwór 32,2 g 1-/2',5'-dwuchloro-4'-sulfofenilo/-3-metylopirazolonu-5 w 200 g 10% węglanu sodu i 100 g wody. Do ochłodzonego do temperatury 0°C roztworu wkroplono w ciągu 0,5 godziny produkt reakcji dwuazowania. Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze ok. 5°C w ciągu 10 godzin, po czym mieszaninę podgrzano do temperatury 60°C a barwnik stanowiący produkt reakcji wysolono chlorkiem sodu i po ochłodzeniu do temperatury 20°C, odsączono i wysuszono w temperaturze 60°C. Otrzymano 59 g barwnika barwiącego włókna poliamidowe i wełnę na kolor żółty.

Przykład II. Sporządzono roztwór 33,2 g chlorowodorku 3-/3'-chloro-2'-metylofenylo sulfonamido/aniliny w 150 g wody i 150 g etanolu z dodatkiem 22 g 30% wodorotlenku sodu. Do tak sporządzonego roztworu dodano 42 g 30% kwasu solnego i po ochłodzeniu do temperatury 3°C wkroplono w ciągu 1 godziny 6,9 g azotynu sodowego rozpuszczonego w 20 g wody. Reakcję dwuazowania prowadzono w temperaturze ok. 5°C w ciągu 2 godzin.

W międzyczasie sporządzono roztwór 22,4 g kwasu 1-hydroksynaftalenosulfonowego-4 w 300 g wody i 35 g 30% wodorotlenku sodu. Do schłodzonego do temperatury 0°C roztworu składnika biernego wkroplono w ciągu 0,5 godziny produkt reakcji dwuazowania. Reakcję sprzęgania prowadzono w temperaturze 4°C w ciągu 6 godzin, po czym mieszaninę reakcyjną podgrzano do temperatury 60°C, a barwnik stanowiący produkt reakcji wysolono chlorkiem sodu, ochłodzono do temperatury 20°C, odsączono i wysuszono w temperaturze 60°C. Otrzymano 51 g barwnika barwiącego włókna poliamidowe i wełnę na kolor oranż.

Przykład III. Sporządzono roztwór 33,2 g chlorowodorku 3-/3'-chloro-2'-metylofenylosulfonamido/aniliny w 300 g wody i 22 g 30% wodorotlenku sodu. Do otrzymanego roztworu dodano 6,9 g azotynu sodowego rozpuszczonego w 25 g wody. Mieszaninę ochłodzono do 0°C i wkroplono w ciągu 0,5 godziny do 42 g 30% kwasu solnego. Reakcję dwuazowania prowadzono w temperaturze 3°C w ciągu 2 godzin.

W międzyczasie sporządzono roztwór 42,3 g kwasu 8-benzamido-1-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 w 250 g 10% węglanu sodu. Do ochłodzonego do temperatury 0°C roztworu wkroplono w ciągu 0,5 godziny produkt reakcji dwuazowania. Reakcję sprzęgania prowadzono w temperaturze ok. 5°C w ciągu 6 godzin, po czym mieszaninę podgrzano do temperatury 60°C, a barwnik stanowiący produkt reakcji wysolono chlorkiem sodowym, odsączono i wysuszono w temperaturze 60°C. Otrzymano 67 g barwnika barwiącego włókno poliamidowe i wełnę na kolor czerwony.

Przykład IV. Sporządzono roztwór 34,6 g chlorowodorku 5-/2'-metylofenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloamiliny w 300 g wody i 22 g 30% wodorotlenku sodu. Do tak przygotowanego roztworu dodano 6,9 g azotynu sodowego rozpuszczonego w 25 g wody. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury 0°C i wkroplono w ciągu 0,5 godziny do 42 g 30% kwasu solnego. Reakcję dwuazowania prowadzono w temperaturze ok. 5°C w ciągu 2 godzin.

W międzyczasie sporządzono roztwór 30,4 g kwasu 2-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 w 250 g 10% węglanu sodu. Do ochłodzonego do temperatury 0°C roztworu wkroplono w ciągu 0,5 godziny produkt reakcji dwuazowania. Reakcję sprzęgania prowadzono w temperaturze ok. 5°C w ciągu 8 godzin, po czym mieszaninę porealacyjną podgrzano do temperatury 60°C, a barwnik stanowiący produkt reakcji wysolono chlorkiem sodu, odsączono i wysuszono w temperaturze 60°C. Otrzymano 60 g barwnika barwiącego włókna poliamidowe i wełnę na kolor oranż.

Przykład V. Sporządzono roztwór 34,6 g chlorowodorku 5-/3'-chloro-2'-metylofenylosulfonamido/-2-metyloaniliny w 300 g wody i 22 g 30% wodorotlenku sodu. Do tak przygotowanego roztworu dodano 6,9 g azotynu sodowego rozpuszczonego w 25 g wody. Mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury 4°C i w ciągu 0,5 godziny wkroplono do 42 g 30% kwasu solnego. Reakcję dwuazowania prowadzono w temperaturze ok. 5°C w ciągu 2 godzin.

W międzyczasie sporządzono roztwór 42,3 g kwasu 8-benzamido-1-hydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 w 250 g 10% węglanu sodu. Do ochłodzonego do temperatury ok. 5°C roztworu wkroplono w ciągu 0,5 godziny

produkt reakcji dwuazowania. Reakcję sprzęgania prowadzono w temperaturze ok. 5°C w ciągu 6 godzin, po czym mieszaninę poreakcyjną podgrzano do temperatury 60°C, a barwnik stanowiący produkt reakcji wysolono chlorkiem sodu, odsączono i wysuszono w temperaturze 60°C. Otrzymano 70 g barwnika barwiącego włókna poliamidowe i wełnę na kolor czerwony.

Dalsze przykłady VI–XXXV, w których sposób postępowania był analogiczny jak w przykładzie V przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Nr przykładu	Rodzaj aminy poddanej dwuazowaniu	Rodzaj składnika biernego zastosowanego w reakcji sprzęgania	Barwa
1	2	3	4
VI	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	1-/2',5'-dwuchloro-4'-sulfofenylo/-3-metylopirazon-5	żółta
VII	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	1-/4'-sulfofenylo/-3-metylopirazon-5	żółta
VIII	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	1-/4'-sulfofenylo/-3-karboksypirazon-5	żółta
IX	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	1-/4'-karboksyfenylo/-3-metylopirazon-5	żółta
X	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	kwas 1-hidroksynaftalenosulfonowy-4	oranż
XI	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	kwas 2-hidroksynaftalenosulfonowy-6	oranż
XII	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	kwas 2-hidroksynaftalenodwusulfonowy-3,6	oranż
XIII	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	kwas 7-hidroksynaftalenodwusulfonowy-1,3	oranż
XIV	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	kwas 7-amino-1-hidroksynaftalenosulfonowy-3	czerwona
XV	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	kwas 8-benzamido-1-hidroksynaftalenodwusulfonowy-3,6	błękitnoczerwona
XVI	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	kwas 6-benzamido-1-hidroksynaftalenosulfonowy-3	błękitnoczerwona
XVII	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	kwas 8-benzenosulfonamido-1-hidroksynaftalenodwusulfonowy-3,6	błękitnoczerwona
XVIII	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	kwas 8-/4'-metylo/benzenosulfonamido-1-hidroksynaftalenodwusulfonowy-3,6	błękitnoczerwona
XIX	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	kwas 6-benzenosulfonamido-1-hidroksynaftalenosulfonowy-3	błękitnoczerwona
XX	5-fenylosulfonamido/-3-chloro-2-metyloanilina	kwas 6-/4'-metylo/benzenosulfonamido-1-hidroksynaftalenosulfonowy-3	błękitnoczerwona
XXI	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/-anilina	1-/2',5'-dwuchloro-4'-sulfofenylo/-3-metylopirazon-5	żółta
XXII	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/-anilina	1-/4'-sulfofenylo/-3-metylopirazon-5	żółta
XXIII	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/-anilina	1-/4'-sulfofenylo/-3-karboksypirazon-5	żółta

1	2	3	4
XXIV	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/anilina	1-/4'-karboksyfenylo/-3-metylopirazon-5	żółta
XXV	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/anilina	kwas 1-hidroksynaftalenosulfonowy-4	oranż
XXVI	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/anilina	kwas 2-hidroksynaftalenosulfonowy-6	oranż
XXVII	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/anilina	kwas 2-hidroksynaftalenodwusulfonowy-3,6	oranż
XXVIII	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/anilina	kwas 7-hidroksynaftalenodwusulfonowy-1,3	oranż
XXIX	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/anilina	kwas 7-amino-1-hidroksynaftalenosulfonowy-3	czerwona
XXX	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/anilina	kwas 8-benzamido-1-hidroksynaftalenodwusulfonowy-3,6	błękitnoczerwona
XXXI	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/anilina	kwas 6-benzamido-1-hidroksynaftalenosulfonowy-3	błękitnoczerwona
XXXII	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/anilina	kwas 8-/4'-metylo/benzenosulfonamido-1-hidroksynaftalenodwusulfonowy-3,6	błękitnoczerwona
XXXIII	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/anilina	kwas 8-benzenosulfonamido-1-hidroksynaftalenodwusulfonowy-3,6	błękitnoczerwona
XXXIV	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/anilina	kwas 6-benzenosulfonamido-1-hidroksynaftalenosulfonowy-3	błękitnoczerwona
XXXV	3-/3'-chloro-4'-metylofenylosulfonamido/anilina	kwas 6-/4'-metylo/benzenosulfonamido-1-hidroksynaftalenosulfonowy-3	błękitnoczerwona

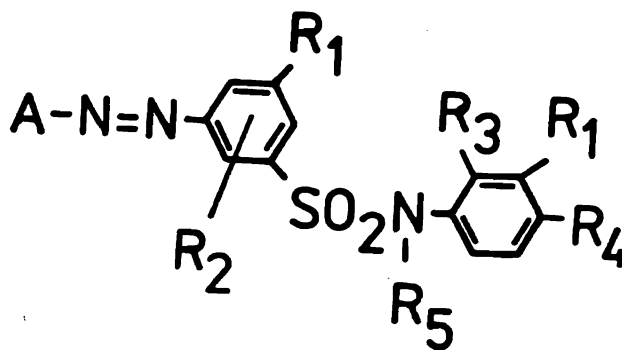
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych barwników kwasowych, pochodnych arylosulfonamidów o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub atom chloru, R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową podstawioną w położeniu orto- lub para- w stosunku do grupy sulfonamidowej, R_3 oznacza atom wodoru, grupę metylową lub metoksyłową, R_4 oznacza atom wodoru, grupę metylową lub metoksyłową, R_5 oznacza atom wodoru, grupę metylową lub grupę etylową, zaś A oznacza składnik bierny w postaci 1-/2',5'-dwuchloro-/4'-sulfofenylo-3-metylopirazonu-5, 1-/4'-sulfofenylo-/3-metylopirazonu-5, 1-/4'-karboksyfenylo-/3-metylopirazonu-5, 1-/4'-sulfofenylo-/3-karboksypirazonu-5, kwasu 1-hidroksynaftalenosulfonowego-4, kwasu 2-hidroksynaftalenosulfonowego-6, kwasu 2-hidroksynaftalenodwusulfonowego-3,6, kwasu 7-hidroksynaftalenodwusulfonowego-1,3, kwasu 8-benzamido-1-hidroksynaftalenodwusulfonowego-3,6, kwasu 6-benzamido-1-hidroksynaftalenodwusulfonowego-3, kwasu 7-amino-1-hidroksynaftalenosulfonowego-3, kwasu 8-benzenosulfonamido-1-hidroksynaftalenodwusulfonowego-3,6, kwasu 8-/4'-metylo/benzenosulfonamido-1-hidroksynaftalenodwusulfonowego-3,6, kwasu 6-benzenosulfonamido-1-hidroksynaftalenosulfonowego-3, kwasu 6-/4'-metylo/benzenosulfonamido-1-hidroksynaftalenosulfonowego-3, znamienny tym, że aminy pochodne arylosulfonamidów o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji dwuazowania azotynem sodowym w środowisku wodnym lub wodno-alkoholowym w temperaturze 0–25°C w ciągu 1–10 godzin, a następnie reakcji sprzęgania ze składnikami biernymi takimi, jak 1-/2',5'-dwuchloro-/4'-sulfofenylo-3-metylopirazon-5, 1-/4'-sulfofenylo-/3-metylopirazon-5, 1-/4'-karboksyfenylo-/3-metylopirazon-5, 1-/4'-sulfofenylo-/3-karboksypirazon-5, kwas 1-hidroksynaftalenosulfonowy-4, kwas 2-hidroksynaftalenosulfonowy-6, kwas 2-hidroksynaftalenodwusulfonowy-3,6, kwas 7-hidroksynaftalenodwusulfonowy-1,3, kwas 8-benzamido-1-hidroksynaftalenodwusulfonowy-3,6, kwas 6-benzamido-1-hidroksynaftalenosulfonowy-3, kwas 7-amino-1-hidroksynaftalenosulfonowy-3, kwas 8-benzenosulfonamido-1-hidroksynaftalenodwusulfonowy-3,6, kwas

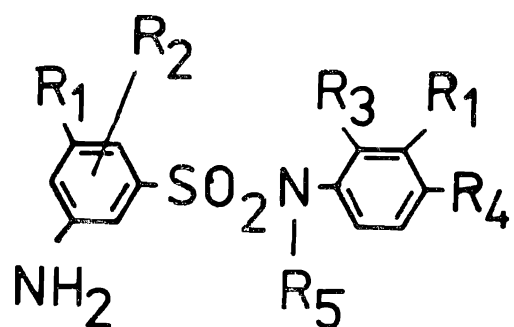
8-/4'-metylo/benzenosulfonamido-1-hydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6, kwas 6-benzenosulfonamido-1-hydroksynaftalenosulfonowy-3, kwas 6-/4'-metylo/benzenosulfonamido-1-hydroksynaftalenosulfonowy-3 w środowisku wodnym w temperaturze 0–25° w ciągu 1–20 godzin, a produkt wydziela się ze środowiska reakcji ogólnie znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję dwuazowania prowadzi się metodą prostą lub odwrotną.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako alkohol dodawany do środowiska reakcji dwuazowania stosuje się alkohol etylowy.



Wzór 1



Wzôr 2