



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

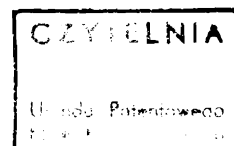
Zgłoszono: 84 02 16 (P. 246242)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 08 27

Opis patentowy opublikowano: 1987 11 20

Int. Cl.⁴ C09B 62/44



Twórca wynalazku: Stanisław Stefaniak

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem”, Bydgoszcz
(Polska)

Sposób wytwarzania monoazowych barwników reaktywnych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie barwników reaktywnych o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza resztę naftalenową zawierającą w położeniu orto do grupy azowej, grupę hydroksylową, oraz od 1 do 3 grupy sulfonowe, X oznacza atom wodoru, grupę metylową lub metoksyłową a Y oznacza grupę $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ lub $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CHCl}$.

Według patentu polskiego nr 55849 i 72249 barwniki takie otrzymuje się na drodze dwuazowania amin aromatycznych o wzorze 2, w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie i sprzęganie otrzymanych dwuazozwiązków ze składnikami biernymi typu naftalenowego, które obok grupy hydroksylowej zawierają od 1 do 3 grup sulfonowych.

Niedogodnością tego sposobu wytwarzania jest ograniczenie wynikające z możliwości stosowania do wytwarzania barwników, tylko istniejącego asortymentu sulfonowanych naftoli, co ogranicza otrzymywanie barwników o szerszej gamie odcieni.

Według wynalazku monoazowe barwniki reaktywne o wzorze ogólnym 1 w którym A, X i Y mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się przez dwuazowanie w środowisku kwasu siarkowego sulfonowanych aminonaftalenów, ogrzewanie otrzymanych dwuazozwiązków w temperaturze od 40 do 100°C do zaniku ich obecności i sprzęganie w temperaturze od 0–20°C i pH w granicy 3,5–10 otrzymanego na tej drodze produktu, z dwuazozwiązkiem otrzymanym przez dwuazowanie amin aro-

2

matycznych o wzorze ogólnym 2, w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Z roztworu reakcyjnego wydziela się je przez wysolenie za pomocą NaCl lub KCl. Barwniki one w środowisku alkalicznym włókna celulozowe, tworząc między barwnikiem a barwionym włóknem wiązania typu kowalencyjnego. Uzyskane wybarwienia charakteryzują się wysokimi trwałościami na światło, wodę, pranie, pot i tarcie. Barwniki mogą być stosowane we wszystkich ważniejszych metodach druku, oraz półciągłych i ciągłych metodach barwienia. Dobre wyniki uzyskać można przy ich zastosowaniu w druku wywabowym.

Sposób według wynalazku umożliwia również, wykorzystanie jako półproduktów wyjściowych, sulfonowanych aminonaftalenów, co rozszerzy gamę otrzymywanych barwników o wzorze ogólnym 1 w którym A, X i Y mają wyżej podane znaczenie.

Przykład I. 31,3 g (0,1 mola) kwasu 2-naftyloamino 4,8 dwusulfonowego rozpuszcza się w 500 cm³ wody, dodaje 15 cm³ stężonego kwasu siarkowego, po czym chłodzi do temperatury 10–15°C i dwuazuje wprowadzając 6,9 g azotynu sodowego rozpuszczonego w 30 cm³ wody. Po zakończeniu dwuazowania masę reakcyjną ogrzewa się wolno do temperatury 70–80°C i miesza aż do

3

zaniku dwuazozwiązku, co określa się znanym sposobem.

Otrzymany w wyniku rozkładu dwuazozwiązku produkt chłodzi się do temperatury 10–12°C i zlewa z dwuazozwiązkiem, otrzymanym na drodze dwuazowania w temperaturze 0–5°C, za pomocą 6,2 g azotynu sodowego, 0,09 mola siarczanu β,β -dwuchloroetylo-3-aminofenylosulfonu, po czym podwyższa się środowisko reakcji do wartości pH 4–5 za pomocą węglanu wapnia i miesza do zakończenia sprzęgania.

Otrzymany barwnik filtruje się w celu oddzielenia nierozpuszczalnych w wodzie zanieczyszczeń i wysala chlorkiem sodowym użytym w ilości 15% w przeliczeniu na objętość masy reakcyjnej. Po odfiltrowaniu i wysuszeniu w temperaturze 70–80°C otrzymuje się 65 g oranżowego proszku, który jako podstawowy składnik zawiera barwnik, którego budowę w formie kwaśnej przedstawia wzór 3. Barwi on w obecności alkaliów włókna celulozowe na kolor oranżowy z żółtym odcieniem, przy czym między barwnikiem i barwionym włóknem tworzy się w procesie barwienia wiązanie kowalencyjne, które warunkuje wysoką trwałość na światło i obróbkę moką.

W środowisku alkalicznym, barwnik ten przekształca się w barwnik, którego budowę w formie kwaśnej przedstawia wzór 4. Barwnik o zbliżonym odcieniu i właściwościach otrzymać można również stosując w miejsce β,β dwuchloroetylo-3-aminofenylosulfonu, β,β dwuchloroetylo-3-amino-4-metylofenylosulfon i β,β dwuchloroetylo-3-amino-4-metoksyfenylosulfon. Można też w miejsce kwasu 2-naftyloamino 4,8 dwusulfonowego zastosować kwas 2-naftyloamino 4,7 dwusulfonowy lub kwas 1-naftyloamino-3,6 dwusulfonowy. Otrzymuje się wówczas barwniki o odcieniach zbliżonych do oranżu.

Przykład II. 39,3 (0,1 mola) kwasu 1-naftyloamino 3,6,8 trójsulfonowego rozpuszcza się w 600 cm³ wody, dodaje 20 cm³ stężonego kwasu siarkowego i po ochłodzeniu do temperatury 15–20°C dwuazuje za pomocą 6,9 azotynu sodowego w 30 cm³ wody. Po zakończeniu dwuazowania masę reakcyjną ogrzewa się wolno do temperatury 80°C i miesza do zaniku obecności dwuazozwiązku,

4

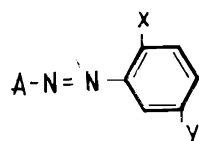
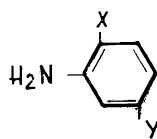
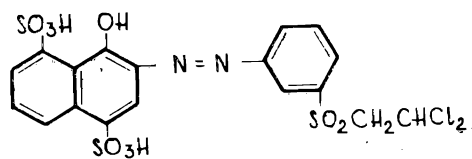
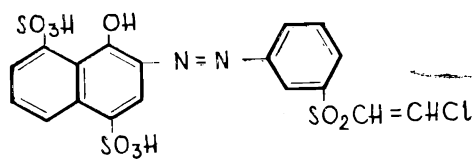
po czym chłodzi do temperatury 10–15°C i zlewa z dwuazozwiązkiem otrzymanym na drodze dwuazowania, w temperaturze 0–5°C, 0,09 mola siarczanu β -chlorowinylo-3-aminofenylosulfonu. Następnie po podwyższeniu, za pomocą octanu sodowego środowiska masy reakcyjnej do wartości pH 4–5 miesza się aż do zakończenia reakcji sprzęgania.

Otrzymany barwnik filtruje się w celu oddzielenia nierozpuszczalnych w wodzie zanieczyszczeń, po czym wysala chlorkiem sodowym użytym w ilości 18% w stosunku do objętości masy reakcyjnej.

Po odfiltrowaniu i wysuszeniu w temperaturze 80–90°C otrzymuje się 80 g oranżowego proszku, który jako podstawowy składnik zawiera barwnik, którego budowę w formie kwaśnej przedstawia wzór 5. Barwi on z kąpeli alkalicznej włókna celulozowe na kolor oranżowy z odcieniem czerwonym. Wybarwienia charakteryzują się wysokimi trwałościami na światło, wodę, pot kwaśny i alkaliczny, pranie, prasowanie i tarcie. Jeżeli w miejsce β -chlorowinylo-3-aminofenylosulfonu zastosuje się β -chlorowinylo-3-amino-4-metylofenylosulfon lub β -chlorowinylo-3-amino-4-metoksyfenylosulfon, to uzyska się oranż o nieco czerwiejszym odcieniu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania monoazowych barwników reaktywnych o budowie wyrażonej wzorem 1, w którym A oznacza resztę naftalenową zawierającą w położeniu orto do grupy azowej, grupę hydroksylową oraz 1–3 grupy sulfonowe, X oznacza atom wodoru, grupę metylową lub metoksyłową, a Y oznacza grupę $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ lub $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CHCl}$, **znamienny tym**, że kwasy naftyloamino-sulfonowe dwuazuje się w środowisku kwasu siarkowego, po czym ogrzewa w temperaturze 40–100°C aż do zaniku obecności dwuazozwiązku, a następnie sprzęga się z dwuazozwiązkiem otrzymanym przez dwuazowanie amin aromatycznych o wzorze 2 w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie.

Wzór 1Wzór 2Wzór 3Wzór 4Wzór 5