



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.06.77 (P. 199025)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.79

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1980

Int. CL² C09B 29/24

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jan Gmaj, Marian Ignatowicz, Anna Cieślak, Elżbieta Szelaąg, Zofia Zielińska, Alina Ciemniejska, Anna Owczarczyk

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników „Organika”, Zgierz

Sposób wytwarzania barwników azowych rozpuszczalnych w wodzie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników monoazowych bardzo dobrze rozpuszczalnych w wodzie do barwienia i drukowania włókien poliamidowych i wełny.

Do barwienia włókien poliamidowych i wełny przydatne okazały się barwniki, zawierające w cząsteczce jedną grupę sulfonową i sulfonamidową. Tego typu barwniki wykazują zdolność równomiernego zabarwiania włókien białkowych i kryją różnice strukturalne włókna poliamidowego.

Jako barwniki o bardzo dobrej egalizacji stosowane są często w mieszaninie z innymi barwnikami do trójkolorowego barwienia. Obecność tylko jednej grupy sulfonowej w cząsteczce barwnika nie zapewnia w wielu przypadkach wystarczającej rozpuszczalności barwnika w wodzie, co stwarza poważne trudności w ich stosowaniu.

Znane są metody zwiększania rozpuszczalności tych barwników przez wytwarzanie ich w postaci płynów, w których obok środków dyspergujących i zwilżających znajdują się rozpuszczalniki organiczne. Inną metodą zwiększania rozpuszczalności omawianych barwników w wodzie jest sposób, polegający na wytwarzaniu ich w postaci soli litowych lub soli z mocnymi zasadami organicznymi, np. z trójetanoloaminą.

Znane sposoby wytwarzania barwników monoazowych, zawierających w cząsteczce grupy sulfonamidowe, polegają na dwiazowaniu aminoarylosulfonamidów, sprzęganiu otrzymanego związku dwuazowego — w zależności od rodzaju składnika biernego — w środowisku kwaś-

2

nym lub alkalicznym i wydzieleniu powstałego barwnika ze środowiska reakcji przez wysolenie chlorkiem sodowym. Po odfiltrowaniu i wysuszeniu barwnik nastawia się na formę handlową poprzez zmieszanie z wypełniaczem, np. z siarczanem lub chlorkiem sodowym, ewentualnie z sodą, fosforanami lub dekstryną.

W przypadku wytwarzania barwników w postaci soli litowych reakcję sprzęgania prowadzi się w obecności wodorotlenku lub octanu litowego. Sole z trójetanoloaminą wytwarza się na drodze reakcji kwasu barwnikowego z trójetanoloaminą lub w procesie sprzęgania w środowisku trójetanoloaminy.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że barwniki monoazowe, posiadające w cząsteczce 1 grupę sulfonową i jedną grupę sulfonamidową o ogólnym wzorze $-SO_2NHR$, w którym R oznacza rodnik alkilowy lub fenyłowy, ewentualnie podstawiony, tworzą w środowiskach alkalicznych od wodorotlenku sodowego przy wartości $pH = 10-12$ sole dwusodowe bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie, charakteryzujące się znacznie wyższą rozpuszczalnością niż znane barwniki jednosodowe.

Sposobem według wynalazku wytwarza się sole dwusodowe barwników monoazowych o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę metylową lub metoksyłową, Y oznacza atom wodoru, chloru lub bromu albo grupę metylową lub metoksyłową, R oznacza grupę alkilową, hydroksyalkilową, cykloalkilową lub fenyłową, ewentualnie podstawioną, a A oznacza resztę składnika biernego pochodnego naftalenu, sprzęgającego w środowisku — alkalicznym w poło-

zeniu orto do grupy hydroksylowej lub kwaśnym w położeniu orto do grupy aminowej, na drodze sprzęgania w środowisku wodnym zdwuazowanych amin o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, ze składnikami biernymi o wzorze HA, w którym A ma wyżej podane znaczenie, po czym rozpuszcza się otrzymany barwnik w środowisku poreakcyjnym działaniem wodorotlenku sodowego do osiągnięcia wartości pH 10—12 i bez wydzielania ze środowiska reakcji suszy barwnik w suszarni próżniowej lub rozpyłowej, ewentualnie dodając przed suszeniem środków wypełniających i przeciwpylanych.

Sposobem według wynalazku można również, po sprzęgnięciu zdwuazowanej aminy o ogólnym wzorze 2 ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze HA, wyodrębnić powstały barwnik ze środowiska poreakcyjnego przez wysolenie i odsączenie, a następnie rozpuścić surową pastę barwnika w wodzie z dodatkiem takiej ilości wodorotlenku sodowego, by otrzymany roztwór wykazywał pH 10—12 i po ewentualnym dodaniu do otrzymanej masy środków wypełniających i przeciwpylanych suszyć barwnik w suszarni próżniowej lub rozpyłowej.

Surową pastę barwnika, otrzymaną sposobem według wynalazku przez sprzęgnięcie zdwuazowanej aminy o ogólnym wzorze 2 ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze HA i następne wyodrębnienie barwnika w postaci pasty ze środowiska poreakcyjnego przez wysolenie i odsączenie, można również wymieszać ze stężonym roztworem wodorotlenku sodowego, użytym w takiej ilości, by otrzymana pasta barwnika wykazywała po rozcieńczeniu wodą do stężenia około 100 g/l wartość pH w granicach 10—12. Po ewentualnym dodaniu do uzyskanej masy środków wypełniających i przeciwpylanych suszy się wytworzony barwnik w dowolnym urządzeniu suszarniczym.

Jako składniki czynne przedstawione za pomocą ogólnego wzoru 2 stosuje się np: 2-aminobenzenosulfonanilid, 2-aminobenzenosulfon-o-toluidyd, 2-amino-5-chlorobenzenosulfoncykloheksyloamid, 2-aminobenzenosulfonpropyloamid, 2-aminobenzenosulfon-(β -hydroksyetylo)-amid, 2-aminobenzenosulfonmetoksyetyloamid, 2-aminobenzenosulfon-(4'-hydroksyfenylo)-amid, 2-aminobenzenosulfon-(3'-hydroksyfenylo)-amid, 2-aminobenzenosulfon-(3'-acetyloaminofenylo)-amid, 3-aminobenzenosulfonanilid, 3-amino-6-metylobenzenosulfonanilid, 3-amino-6-chlorobenzenosulfonanilid, 3-amino-6-metylobenzenosulfonbenzyloamid, 3-amino-6-metylobenzenosulfoncykloheksyloamid, 3-amino-6-metoksybenzenosulfonanilid, 3-amino-6-metylobenzenosulfon-(4'-acetyloaminofenylo)-amid, 3-amino-6-metylobenzenosulfon-2'-toluidyd, 3-amino-4-chlorobenzenosulfonanilid, 3-amino-4-metoksybenzenosulfoncykloheksyloamid, 3-amino-4-metylobenzenosulfonanilid, 2-amino-5-metylobenzenosulfonmetylo- lub -etyloamid, 2-amino-5-acetyloaminobenzenosulfonanilid, 4-aminobenzenosulfonanilid, 4-amino-3,5-dwuchlorobenzenosulfonanilid, 4-amino-3-bromobenzenosulfonanilid, 4-amino-3,5-dwuchlorobenzenobutyloamid albo 4-amino-2-metylo-5-metoksybenzenosulfonanilid.

Jako składniki bierne o ogólnym wzorze HA stosuje się np: kwas 1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy, kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy, kwas 1-hydroksynaftaleno-5-sulfonowy, kwas 2-hydroksynaftaleno-8-sulfonowy, kwas 1-aminonaftaleno-4-sulfonowy, kwas 2-aminonaftaleno-6-, -5- lub -7-sulfonowy, kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy, kwas 2-metyloamino-8-hy-

droksynaftaleno-6-sulfonowy, kwas 2-fenylamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy, kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy względnie kwas 2-acetylo- lub 2-benzoilamino-5-hydroksy-7-sulfonowy.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

Przykład I. Do 39,3 części 3-amino-6-metylobenzenosulfonanilidu w 210 częściach wody o temperaturze 35° dodaje się 7,4 części kwasu solnego w postaci 30% roztworu i miesza do rozpuszczenia. Otrzymany roztwór wkrapla się równolegle z roztworem 10,9 części azotynu sodowego w 30 częściach wody do mieszaniny 400 części lodu i 7,4 części kwasu solnego. Po zakończeniu procesu dwuazowania nadmiar kwasu azotawego usuwa się przez dodanie kwasu sulfonamidowego i filtruje od części nierozpuszczalnych.

Do 240 części wody dodaje się 33,6 części kwasu 1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i rozpuszcza, wprowadzając do wytworzonej masy 23,5 części węgla sodowego. Otrzymany roztwór składnika biernego chłodzi się do temperatury 10—15° i wkrapla do niego otrzymany opisanym wyżej sposobem roztwór składnika czynnego. Po zakończeniu reakcji sprzęgania dodaje się do masy reakcyjnej 21,6 części wodorotlenku sodowego w postaci 30% roztworu do osiągnięcia wartości pH = 11,5, ogrzewa do temperatury 25—30° i klaruje od części nierozpuszczalnych. Następnie do otrzymanego roztworu barwnika dodaje się 23 części siarczanu sodowego, 2 części Olanu G, całość dokładnie miesza i suszy w suszarce rozpyłowej. Otrzymuje się około 150 części barwnika o bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie, barwiącego włókno poliamidowe i wełnę na kolor szkarłatny.

Przykład II. Do 60 części wody wkrapla się 21,2 części stężonego kwasu siarkowego, dodaje 8,48 części 4-aminochlorobenzeno-2-sulfonanilidu i miesza do rozpuszczenia. Następnie chłodzi się wytworzoną masę do temperatury około 30° i dodaje 90 części lodu. Do otrzymanej w ten sposób zawiesiny wkrapla się 2,07 części azotynu sodowego, rozpuszczonego w 5 częściach wody. Po zakończeniu dwuazowania nadmiar kwasu azotawego niszczy się przez dodanie kwasu sulfonamidowego. Do otrzymanego związku dwuazowego wprowadza się roztwór 7,17 części kwasu 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowego, rozpuszczonego w 60 częściach wody i 1,91 części węgla sodowego.

Sprzęganie prowadzi się do zaniku związku dwuazowego. Po zakończeniu sprzęgania dodaje się do masy reakcyjnej 25 części chlorku sodowego i ogrzewa całość w temperaturze około 100° przez 2—3 godzin. Następnie chłodzi się masę do temperatury 60—70°C, filtruje wytrącony osad barwnika i przemywa 10% roztworem chlorku sodowego. Otrzymaną pastę barwnika zawiesza się w 32 częściach wody, dodaje 2,5 części wodorotlenku sodowego w postaci 30% roztworu do osiągnięcia wartości pH = 11,5 i miesza do rozpuszczenia. Następnie dodaje się do wytworzonej masy 9 części siarczanu sodowego oraz 0,3 części Olanu G i po dokładnym wymieszaniu suszy w suszarni rozpyłowej. Otrzymuje się około 30 części barwnika o doskonałej rozpuszczalności w wodzie, barwiącego włókna poliamidowe i wełnę na kolor czerwony z odcieniem niebieskim.

Przykład III. Do związku dwuazowego, otrzymanego przez zdwuazowanie 39,3 części 3-amino-6-me-

tylobenzenosulfonanilidu sposobem podanym w przykładzie I, dodaje się 400 części lodu i wkrapla roztwór 35,8 części kwasu 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowego, rozpuszczonego w 200 częściach wody i 12 częściach węglanu sodowego. Sprzęganie prowadzi się w czasie 7—8 godzin w temperaturze 10°. Po zakończeniu reakcji sprzęgania do zawiesiny barwnika dodaje się 220 części chlorku sodowego i ogrzewa w temperaturze 85—90° w czasie 4—5 godzin. Po ochłodzeniu zawiesinę filtruje się i przemywa 25% solanką. Otrzymaną pastę barwnika miesza się dokładnie z 12,5 częściami wodorotlenku sodowego w postaci 30% roztworu, 25 częściami dekstryny oraz

1 częścią Olanu G i suszy w suszarni próżniowej. Otrzymuje się około 110 części barwnika o bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie, barwiącego włókno poliamidowe i wełnę na kolor czerwony z odcieniem żółtym.

W następującej tablicy podano przykłady dalszych barwników, otrzymywanych sposobem według wynalazku przez dwuazowanie aminobenzenosulfonamidów wymienionych w kolumnie 2, sprzęganie ze składnikami biernymi podanymi w kolumnie 3 i przeprowadzenie otrzymanych barwników w sole dwusodowe opisane w przykładzie I—III. W kolumnie 4 podano odcienie wytworzonych barwników.

Tablica

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Wybarwienie
1	2	3	4
IV	4-aminochlorobenzeno-2-sulfonanilid	kwas 1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy	czerwony oranż
V	„	kwas 2-aminonaftaleno-5-sulfonowy	żółcień
VI	„	kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	oranż
VII	„	kwas 2-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	szkarłat
VIII	„	kwas 2-feniloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	brunat
IX	4-aminochlorobenzeno-2-sulfonanilid	kwas 1-feniloamino-naftaleno-8-sulfonowy	bordo
X	„	kwas 2-acetyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	szkarłat
XI	2-aminobenzenosulfonanilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	niebieska czerwień
XII	2-aminobenzenosulfono-toluidyd	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	„
XIII	2-aminobenzenosulfoncykloheksyloamid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	„
XIV	2-aminobenzenosulfon-β-hydroksyetyloamid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	„
XV	2-aminobenzenosulfon (4'-hydroksyfenylo)-amid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	„
XVI	2-aminobenzenosulfon (4'-acetyloaminofenylo)-amid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	„
XVII	2-aminobenzenosulfon (3'-acetyloaminofenylo)-amid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	„
XVIII	3-aminobenzenosulfon-anilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	czerwień
XIX	3-aminobenzenosulfon-benzyloamid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	„
XX	5-amino-2-metylobenzenosulfon (4'-acetyloamino)-anilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	żółta czerwień
XXI	3-amino-4-chlorobenzenosulfonanilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	niebieska czerwień
XXII	5-amino-2-metylobenzenosulfon (3'-hydroksy)-anilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	żółta czerwień
XXIII	3-amino-4-metylobenzenosulfon (3'-hydroksy)-anilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	czerwień
XXIV	5-amino-2-metoksybenzenosulfon (4'-hydroksy)-anilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	żółta czerwień
XXV	2-amino-5-acetyloaminobenzenosulfonanilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	niebieska czerwień

1	2	3	4
XXVI	2-amino-5-acetyloaminobenzenosulfon-(3'-hydroksy)-anilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	niebieska czerwień
XXVII	2-amino-5-acetyloaminobenzenosulfon-(4'-acetyloamino)-anilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	„
XXVIII	5-amino-2-metylobenzenosulfoncykloheksyloamid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	żółta czerwień
XXIX	5-amino-2-metoksybenzenosulfonanilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	„
XXX	3-amino-4-metylobenzenosulfonanilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	czerwień
XXXI	3-amino-4-metoksybenzenosulfonanilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	niebieska czerwień
XXXII	3-amino-5-acetyloaminobenzenosulfonanilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	czerwień
XXXIII	3-amino-5-acetyloaminobenzenosulfon-(4'-acetyloamino)-anilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	„
XXXIV	5-amino-2-chlorobenzenosulfon-(3'-ureido)-anilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	niebieska czerwień
XXXV	3-amino-4-metylobenzenosulfon-(4'-acetyloamino)-anilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	czerwień
XXXVI	5-amino-2-metylobenzenosulfonanilid	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-5-sulfonowy	żółcień
XXXVII	2-aminobenzenosulfonanilid	„	oranż
XXXVIII	2-amino-5-acetyloaminobenzenosulfonanilid	„	„
XXXIX	2-aminobenzenosulfon-(4'-acetyloamino)-anilid	„	„
XL	2-aminobenzenosulfon-(4'-acetyloamino)-anilid	kwas 1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy	szkarłat
XLI	2-aminobenzenosulfonanilid	„	„
XLII	3-amino-4-metylobenzenosulfonanilid	„	„
XLIII	3-amino-4-metoksybenzenosulfonanilid	„	„
XLIV	5-amino-2-metylobenzenosulfonanilid	kwas 2-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	„

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników azowych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę metylową lub metoksyłową, Y oznacza atom wodoru, chloru lub bromu albo grupę metylową lub metoksyłową, R oznacza grupę alkilową, hydroksyalkilową, cykloalkilową lub fenyłową ewentualnie podstawioną, a A oznacza resztę składnika biernego pochodnego naftalenu, sprzęgającego w środowiskach — alkalicznym w położeniu orto do grupy hydroksylowej lub kwaśnym w położeniu orto do grupy aminowej, **znamienny tym**, że zdwuazowaną aminę o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, sprzęga się w środowisku wodnym ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze HA, w którym A ma wyżej podane znaczenie, po czym rozpuszcza się otrzymany barwnik w środowisku poreakcyjnym działaniem wodorotlenku sodowego do pH 10—12, ewentualnie dodaje do uzyskanej masy środki wypełniające i przeciwpylne i suszy barwnik w suszarni próżniowej lub rozpyłowej.

2. Sposób wytwarzania barwników azowych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę metylową lub metoksyłową, Y oznacza atom wodoru, chloru lub bromu albo grupę metylową lub metoksyłową, R oznacza grupę alkilową, hydroksyalkilową, cykloalkilową lub fe-

nyłową, ewentualnie podstawioną, a A oznacza resztę składnika biernego pochodnego naftalenu, sprzęgającego w środowiskach — alkalicznym w położeniu orto do grupy hydroksylowej lub kwaśnym w położeniu orto do grupy aminowej, **znamienny tym**, że zdwuazowaną aminę o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, sprzęga się w środowisku wodnym ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze HA, w którym A ma wyżej podane znaczenie, po czym wyodrębnia się otrzymany barwnik ze środowiska poreakcyjnego przez wysolenie i odsączenie, a następnie rozpuszcza surową pastę barwnika w wodzie z dodatkiem takiej ilości wodorotlenku sodowego, by otrzymany roztwór wykazywał pH 10—12, ewentualnie dodaje do otrzymanej masy środki wypełniające i przeciwpylne i suszy barwnik w suszarni próżniowej lub rozpyłowej.

3. Sposób wytwarzania barwników azowych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę metylową lub metoksyłową, Y oznacza atom wodoru, chloru lub bromu albo grupę metylową lub metoksyłową, R oznacza grupę alkilową, hydroksyalkilową, cykloalkilową lub fenyłową, ewentualnie podstawioną, a A oznacza resztę składnika biernego pochodnego naftalenu, sprzęgającego w środowiskach — alkalicznym w położeniu orto do grupy hydroksylowej lub kwaśnym w położeniu orto do grupy aminowej, **znamienny tym**, że zdwuazowaną

aminę o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, sprzęga się w środowisku wodnym ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze HA, w którym A ma wyżej podane znaczenie, po czym wyodrębnia się otrzymany barwnik ze środowiska poreakcyjnego przez wysolenie i odsączenie, a następnie miesza surową pastę barwnika ze stężonym roztworem wodorotlenku sodo-

wego, użytym w takiej ilości, by otrzymana pasta barwnika wykazywała po rozcieńczeniu wodą do stężenia około 100 g/l wartość pH w granicach 10—12, ewentualnie dodaje do uzyskanej masy środki wypełniające i przeciwpylne i suszy barwnik w dowolnym urządzeniu suszarniczym.

