

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.I.1967 (P 118 718)

Pierwszeństwo: 08.II.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 10.VII.1970

Kl. 22 a, 29/30

MKP C 09 b, 29/30

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób otrzymywania barwników monoazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania barwników monoazowych, które jako wolne kwasy odpowiadają wzorowi 1, w którym X oznacza ugrupowanie α -bromoakrylowe, a n oznacza liczbę 1 lub 2.

Stwierdzono, że otrzymuje się szczególnie cenne barwniki do wełny, jeżeli kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy albo kwas 2-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy poddaje się sprzęganiu z dwuazowanym kwasem m- albo korzystnie p-acyloaminoanilino-o-sulfonowym, po czym, jeżeli w otrzymanym związku grupa acyloaminowa stanowi grupę α , β — dwubromopropionyloaminową, traktuje się go alkalią w celu odszczepienia bromowodoru albo, w przypadku, gdy grupa acyloaminowa nie stanowi ugrupowania α — bromoakryloaminowego ani α , β — dwubromopropionyloaminowego, zmydla się utworzony barwnik acyloaminowy i acyluje się go halogenkiem α -bromoakrylowym albo halogenkiem α , β -dwubromopropionylowym, przy czym w tym ostatnim przypadku utworzony barwnik α , β -dwubromopropionyloaminowy traktuje się alkalią w celu odszczepienia bromowodoru.

Korzystnie stosuje się do sprzęgania z kwasem 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowym albo w szczególności z kwasem 2-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowym związki dwuazowe z kwasu m- albo przede wszystkim p-bromoakrylofenylenodwuamino-sulfonowego, które otrzymuje się

2

według znanych metod przez acylowanie odpowiedniego kwasu fenylenodwuamino-sulfonowego albo przez odszczepienie bromowodoru z odpowiednich pochodnych α , β -dwubromopropionylu i późniejsze dwuazowanie. Sprzęganie przeprowadza się w silnie do słabo kwaśnym środowisku wodnym.

Zamiast kwasu bromoakrylofenylenodwuamino-sulfonowego można stosować związki dwuazowe z kwasu m- albo korzystnie p-dwubromopropionyloaminoanilino-o-sulfonowego i w celu odszczepienia bromowodoru potraktować otrzymany barwnik α , β -dwubromopropionyloaminowy alkalią. Stosując jako substancje wyjściowe związki dwuazowe z kwasu m- albo korzystnie p-acyloamino-fenylenodwuamino-sulfonowego, otrzymuje się barwniki acyloaminowe, które po zmydleniu grupy acylowej i acylowaniu za pomocą halogenku lub bezwodnika kwasu α -bromoakrylowego dają barwniki według wynalazku.

Acylowanie przeprowadza się korzystnie w obecności środków wiążących kwasy, jak octan sodowy, wodorotlenek albo węglan sodowy i w stosunkowo łagodnych warunkach, np. w rozpuszczalnikach organicznych albo w stosunkowo niskich temperaturach w wodnym środowisku.

Stosując do acylowania zamiast chlorku kwasu α -bromoakrylowego halogenek kwasu α , β -dwubromopropionowego, np. chlorek, otrzymuje się pochodne α , β -dwubromopropionylu, które przez trakto-

wanie alkaliarni, np. węglanem sodowym albo wodorotlenkiem sodowym, można łatwo przekształcić w barwniki α -bromoakrylowe według wynalazku.

Otrzymane w podany sposób barwniki są nowe. Nadają się one do farbowania i drukowania najróżniejszych materiałów, szczególnie polihydroksylowych materiałów o strukturze włóknistej, jak tworzywa zawierających celulozę, a mianowicie zarówno włókien syntetycznych, np. zregenerowanej celulozy jak również naturalnych materiałów, np. płótna albo zwłaszcza bawełny. Nadają się one szczególnie do farbowania i drukowania skóry i zawierających azot materiałów tekstylnych jak jedwab, a zwłaszcza wełna, jak również włókien poliamidowych albo poliuretanowych ze słabo alkalicznej, obojętnej albo kwaśnej kąpieli, np. z kąpieli zakwaszonej kwasem octowym.

Otrzymane wybarwienia na wełnie są bardzo odporne na pranie i spłukiwanie.

W następujących przykładach części, jeżeli nie podano inaczej, oznaczają części wagowe, procenty — procenty wagowe, a temperatury są podane w stopniach Celsjusza, zaś stosunek między częściami wagowymi i objętościowymi jest taki, jak między g i cm³.

Przykład I. 402 części kwasu 5-(α , β -dwubromopropionyloamino) -1-aminobenzeno-2-sulfonowego miesza się w 800 częściach wody, w temperaturze 0—5° zadaje 250 częściami 30% kwasu solnego i dwuazuje przez wkroplenie 250 części objętościowych 4 n roztworu azotynu sodowego. Do otrzymanego wolnego od kwasu azotawego związku dwuazowego dolewa się roztwór 275 części soli sodowej kwasu N-metylo-2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowego w 1000 częściach wody. Dla uzupełnienia sprzęgania dolewa się potem 400 części objętościowych 4 n roztworu octanu sodowego. Po zakończeniu sprzęgania nastawia się roztwór barwnika przez dodanie około 300 części objętościowych 30% roztworu wodorotlenku sodowego do wartości pH = 12, przy czym przez dodanie lodu temperatura zostaje utrzymana w granicach 15—20°. Miesza się w ciągu 15 minut przy wartości pH = 12 i zobojętnia potem do wartości pH = 7 przez dodanie 30% kwasu solnego. Następnie barwnik wytrąca się za pomocą 1200 części chlorku sodowego, sączy, przemywa 10% roztworem chlorku sodowego i suszy w próżni w temperaturze 70—80°.

Otrzymuje się niebiesko-czerwony proszek, który rozpuszcza się w wodzie i barwi wełnę z kąpieli zakwaszonej kwasem octowym, w bardzo odpornych na obróbkę moką, niebieskawo-czerwonych odcieniach.

Jeśli zastosuje się w miejsce kwasu 5-(α , β -dwubromopropionyloamino) -1-aminobenzeno-2-sulfonowego kwas 4-(α , β -dwubromopropionyloamino)-1-amino-2-sulfonowy, wówczas otrzymuje się podobny barwnik, który barwi wełnę w nieco bardziej niebieskawych czerwonych odcieniach.

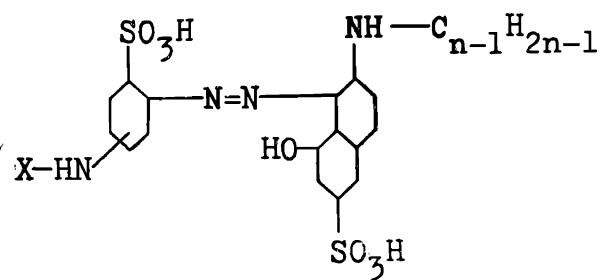
Przykład II. 90 części barwnika o wzorze 3 zobojętnia się w 1000 częściach wody węglanem sodowym i zadaje 20 częściami wodorowęglanu sodowego. Mieszając energicznie wkrapla się w temperaturze 5—10° w ciągu 1 godziny 56 części chlorku α , β -dwubromopropionylu. Po zakończeniu acylowania nastawia się roztwór barwnika za pomocą 30% roztworu wodorotlenku sodowego na wartość pH = 12, przy czym przez dodanie lodu utrzymuje się temperaturę poniżej 15°. Miesza się jeszcze w ciągu 15 minut i zobojętnia przez dodanie 30% kwasu solnego do wartości pH = 7. Następnie barwnik wytrąca się chlorkiem sodowym, sączy, przemywa 15% roztworem chlorku sodowego i suszy w próżni w temperaturze 70—80°. Otrzymuje się niebiesko-czerwony proszek, który jest rozpuszczalny w wodzie i barwi wełnę w niebieskawo-czerwonych bardzo odpornych na obróbkę moką odcieniach.

Przykład III. 90 części barwnika o wzorze 3 zobojętnia się w 1000 częściach wody za pomocą węglanu sodowego i traktuje 20 częściami wodorowęglanu sodowego. Mieszając energicznie wkrapla się w temperaturze 5—10° w ciągu jednej godziny 38 części chlorku akryloilu. Po zakończonym acylowaniu wytrąca się barwnik całkowicie przez dodanie chlorku sodowego, odsącza mieszaninę reakcyjną, placek filtracyjny przemywa 15% roztworem chlorku sodowego i suszy w próżni w temperaturze 70—80°. Otrzymuje się niebiesko-czerwony proszek, który jest rozpuszczalny w wodzie i barwi wełnę w niebieskawo-czerwonych bardzo odpornych na obróbkę moką odcieniach.

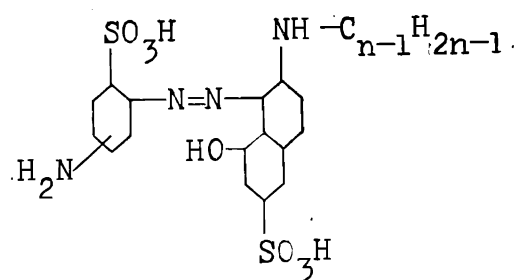
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania barwników monoazowych, które jako wolne kwasy odpowiadają wzorowi 1, w którym X oznacza ugrupowanie α -bromakrylowe, a n oznacza liczbę 1 lub 2, **znamienny tym**, że kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy albo kwas 2-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy poddaje się sprzęganiu ze zdwuazowanym kwasem m- albo korzystnie p-acyloaminoanilino-o-sulfonowym, po czym jeżeli w otrzymanym związku grupa acyloaminowa stanowi grupę α , β -dwubromopropionyloaminową, utworzony barwnik dwubromopropionyloaminomonoazowy traktuje się alkaliarni w celu odszczepienia bromowodoru, jeżeli zaś grupa acyloaminowa jest różna od grupy α -bromoakrylowej lub α , β -dwubromopropionyloaminowej, poddaje się ją zmydleniu i otrzymany barwnik o wzorze 2, w którym n oznacza liczbę 1 lub 2, acyluje się chlorkiem bromoakrylowym lub bromkiem bromoakrylowym albo chlorkiem lub bromkiem dwubromopropionylu i ewentualnie traktuje alkaliarni.

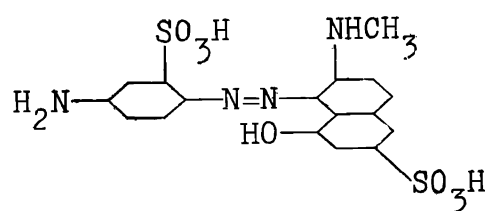
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy albo kwas 2-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy poddaje się sprzęganiu ze zdwuazowanym kwasem m- albo p-bromoakryloaminoanilino-o-sulfonowym.



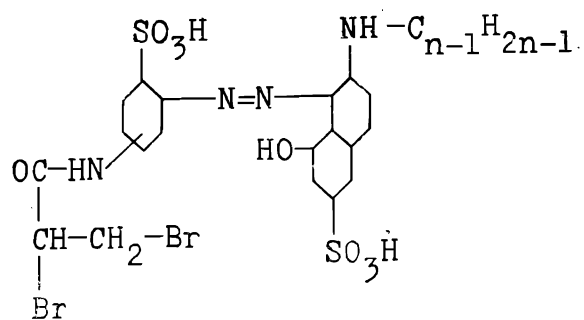
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4