

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

69 929

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22a, 62 /04

Zgłoszono: 31.XII.1971 /P. 152 651/

Pierwszeństwo: _____

MKP C09b 62/04

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 16.04.1974

Twórcy wynalazku: Jerzy Granosik, Adam Siekierzyński, Tadeusz Andrzejewski, Mirosław Koeppe, Wiesława Błońska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Przemysłu Barwników
"Boruta" Przedsiębiorstwo
Państwowe, Zgierz /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ROZPUSZCZALNYCH W WODZIE BARWNIKÓW REAKTYWNYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie barwników reaktywnych, zawierających dwa pierścienie chlorowco-1,3,5-trójazyny, przydatnych do barwienia włókien zawierających grupy wodorotlenowe, a w szczególności włókien celulozowych, takich jak bawełna i jedwab wiskozowy.

Znany jest sposób wytwarzania reaktywnych barwników azowych przedstawionych wzorem 1, w którym Q oznacza resztę barwnika monoazowego lub disazowego ewentualnie w postaci kompleksów tych barwników z metalami, resztę barwnika ftalocyjaninowego lub antrachinonowego, T oznacza grupę aminową, resztę kwasu sulfanilowego, metanilowego lub anilino-2,5-dwusulfonowego przez reakcję jednego mola barwnika oznaczonego symbolem Q o wyżej podanym znaczeniu, z jednym molem chlorku cyjanuru i następnie jednym molem kwasu 1,3-dwuaminoofenyleno-4-sulfonowego i jednym molem chlorku cyjanuru. Wytworzony barwnik poddaje się drugorzędowej reakcji kondensacji w celu wymiany aktywnego chloru na grupę aminową lub sulfoaryloaminową. W przedostatnim etapie syntezy można użyć zamiast chlorku cyjanuru jeden mol produktu kondensacji chlorku cyjanuru z kwasem sulfanilowym, metanilowym lub anilino-2,5-dwusulfonowym

Znana jest odmiana sposobu wytwarzania polegająca na tym, że jeden mol barwnika przedstawionego wzorem 2, w którym Q ma wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji kondensacji z jednym molem produktu przedstawionego wzorem 3, w którym T ma wyżej podane znaczenie.

Znana jest odmiana sposobu wytwarzania barwników reaktywnych polegająca na kondensacji 1 mola barwnika oznaczonego wzorem Q-H, w którym Q posiada wyżej podane znaczenie z produktem przedstawionym wzorem 4, w którym T ma wyżej podane znaczenie.

W znanych sposobach wytwarzania barwników reaktywnych wymianę pierwszego atomu chloru w chlorku cyjanuru prowadzi się w temperaturze 0-60°C, wymianę drugiego atomu chloru prowadzi się w temperaturze 20-90°C i w zakresie pH 6-8. Jako czynniki wiążące kwas stosuje się roztwory węgla sodowego, kwaśnego węgla sodowego, mrówczanu i octanu sodowego. Chlorek cyjanuru przygotowuje się przez rozpuszczenie w acetonie i przelanie do wody z lodem lub stosuje się w zawieszynie wodnej.

W znanych sposobach wytwarzania barwników reaktywnych zachodzi podczas procesów kondensacji częściowa hydroliza tych barwników.

Celem wynalazku jest prowadzenie procesów kondensacji w warunkach wykluczających możliwość hydrolizy barwników reaktywnych w procesie wytwarzania. Osiąga się to przez obniżenie temperatury reakcji barwnika dwuchloromonotrójazynowego z kwasem 1,3-dwuaminofenyleno-4-sulfonowym lub jego monoacylową pochodną do zakresu 15-19°C i zastosowanie we wszystkich reakcjach kondensacji fosforanu trójsodowego. Fosforan trójsodowy stosowany jest jako czynnik wiążący kwas, który wydziela się w czasie kondensacji i przez wczesne wprowadzenie go do reakcji spełnia funkcję czynnika buforowego stabilizującego barwnik przed hydrolizą. Stosowanie środków powierzchniowo-czynnych do ułatwienia dyspersji chlorku cyjanuru powoduje przyspieszenie reakcji kondensacji z grupami aminowymi, przez co możliwe jest stosowanie stechiometrycznych ilości chlorku cyjanuru w procesie kondensacji bez konieczności używania acetonowego roztworu chlorku cyjanuru do wytworzenia zawiesiny.

Stwierdzono, że barwniki reaktywne o wzorze ogólnym 1, w którym Q oznacza resztę barwnika monoazowego lub disazowego ewentualnie w postaci kompleksów tych barwników z metalami, resztę barwnika ftalocyjaninowego lub antrachinonowego, T oznacza grupę aminową, resztę kwasu sulfanilowego, metanilowego lub anilino-2,5-dwusulfonowego wytwarza się przez kondensację barwnika dwuchloromonotrójazynowego przedstawionego wzorem 2, w którym Q ma wyżej podane znaczenie z użytym w niewielkim nadmiarze kwasem 1,3-dwuaminofenyleno-4-sulfonowym w temperaturze 15-19°C przy zastosowaniu fosforanu trójsodowego do związania wydzielającego się podczas reakcji kwasu mineralnego, po czym wytworzony produkt kondensuje się w obecności fosforanu trójsodowego z chlorkiem cyjanuru zdyspergowanym w środowisku wodnym przy zastosowaniu środków powierzchniowo - czynnych i wytworzony barwnik poddaje się drugorzędowej reakcji kondensacji z amoniakiem w celu wymiany aktywnego atomu chloru na grupę aminową, lub

drugorzędowej reakcji kondensacji z kwasem anilinosulfonowym w celu wymiany aktywnego atomu chloru, na grupę sulfoaryloaminową w obecności fosforanu trójsodowego. Również reakcję kondensacji monoacylowej pochodnej kwasu 1,3-dwuaminofenyleno-4-sulfonowego z barwnikiem dwuchloromonotrójazynowym przedstawionym wzorem 2, w którym Q ma wyżej podane znaczenie prowadzi się w temperaturze 15-19° w obecności fosforanu trójsodowego, który wiąże wydzielający się w procesie kwas mineralny.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do wodnego roztworu barwnika dwuchloromonotrójazynowego przedstawionego wzorem 2, w którym Q ma wyżej podane znaczenie wkrapla się wodny roztwór soli sodowej kwasu 1,3-dwuaminofenyleno-4-sulfonowego. Do połączonych roztworów wkrapla się w temperaturze 15-19°C 20% wodny roztwór fosforanu trójsodowego do uzyskania pH7. Po zakończeniu kondensacji barwnik monochloromonotrójazynowy wydziela się z roztworu, sączy i ponownie rozpuszcza. Wytworzony roztwór dodaje się do uprzednio przygotowanej zawiesiny chloru cyjanuru w wodzie z dodatkiem środka powierzchniowo-czynnego dla ułatwienia dyspersji. Do masy reakcyjnej wkrapla się w temperaturze 0 - 3°C 20% wodny roztwór fosforanu trójsodowego do uzyskania pH 7. Po zakończeniu reakcji barwnik trójchloromonotriazynowy poddaje się drugorzędowej reakcji kondensacji z wodnym roztworem soli sodowej kwasu anilinosulfonowego w temperaturze 35-40°C, zobojętniając wydzielający się kwas mineralny przez wkraplanie 20% wodnego roztworu fosforanu trójsodowego. Ruchliwy atom chloru w barwniku trójchlorodwutriózazynowym można także wymienić na grupę aminową przez działanie wodą amoniakalną w temperaturze 35-40°C.

Sposób według wynalazku można również prowadzić następująco: do wodnego roztworu barwnika dwuchloromonotrójazynowego przedstawionego wzorem 2, w którym Q ma wyżej podane znaczenie wkrapla się wodny roztwór soli sodowej związku przedstawionego wzorem 3, w którym T ma wyżej podane znaczenie i prowadzi się reakcję kondensacji w temperaturze 15-19°C przez stopniowe dodawanie 20% wodnego roztworu fosforanu trójsodowego do uzyskania wartości pH 7. Po zakończeniu kondensacji gotowy barwnik wydziela się przez wysolenie, sączy, standaryzuje i suszy.

Barwniki wytwarzane sposobem według wynalazku stosuje się do barwienia i druku celulozowych materiałów tekstylnych, takich jak bawełna, len i jedwab wiskozowy. Stosowane do celulozowych materiałów tekstylnych barwniki te dają odcienie o doskonałej odporności na pranie i działanie światła. Wybarwienia uzyskane barwnikami według wynalazku odznaczają się na ogół dobrymi trwałościami, przede wszystkim pierwszorzędną trwałością na czynniki mokre.

Niniejszy wynalazek objaśniają bliżej nie ograniczając jego zastosowania poniższe przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej.

P r z y k ł a d I. 20,7 części kwasu 1,3-dwuaminofenyleno-4-sulfonowego rozpuszcza się w 150 częściach wody z dodatkiem 7 części węglanu sodu. Roztwór ten wkrapla się w ciągu 30 minut do 1400 części objętościowych wodnego roztworu zawierającego 71,7 części otrzymanego znanym sposobem barwnika o wzorze 2, w którym Q przedstawione jest wzorem 5. Połączone roztwory miesza się w temperaturze 18-19°C w ciągu 2 godzin, utrzymując wartość pH 7 przez dodawanie 20% wodnego roztworu fosforanu trójsodowego. Roztwór produktu kondensacji wysala się, sączy i pastę rozpuszcza w 1000 częściach wody. Roztwór ten dodaje się stopniowo do zawiesiny 18,4 części chlorku cyjanuru w mieszaninie 300 części wody i 400 części lodu z dodatkiem 1 części dwuizobutylonaftalenosulfonianu sodowego. W czasie wlewania roztworu dodaje się około 300 części lodu, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 3°C. Roztwór miesza się w temperaturze 0-3°C w ciągu 2 godzin, utrzymując wartość pH 7 przez dodawanie 20% wodnego roztworu fosforanu trójsodowego. Po zakończeniu kondensacji do roztworu barwnika wlewa się 40 części 25% wody amoniakalnej i stopniowo podnosi temperaturę do 35-40°C utrzymując ją w ciągu 4-6 godzin. Po zakończeniu kondensacji barwnik wydziela się z roztworu przez wysolenie, sączy, standaryzuje i suszy. Wytworzony barwnik barwi włókno celulozowe na kolor czerwony.

P r z y k ł a d II. 20,7 części kwasu 1,3-dwuaminofenyleno-4-sulfonowego rozpuszcza się w 150 częściach wody z dodatkiem 7 części węglanu sodu i roztwór ten wlewa się do 1400 części objętościowych wodnego roztworu zawierającego 71,7 części otrzymanego znanym sposobem barwnika o wzorze 2, w którym Q podstawione jest wzorem 6. Połączone roztwory miesza się w temperaturze 18-19°C w ciągu 2 godzin, utrzymując wartość pH 7, przez dodawanie 20% wodnego roztworu fosforanu trójsodowego. Produkt kondensacji wydziela się z roztworu przez wysolenie, sączy się i pastę rozpuszcza w 400 częściach wody. Roztwór ten dodaje się stopniowo do zawiesiny 18,4 części chlorku cyjanuru w mieszaninie 300 części wody z lodem z dodatkiem 1 części dwuizobutylonaftalenosulfonianu sodowego. Podczas dodawania roztworu koryguje się temperaturę do zakresu 0-3°C przez dodawanie lodu. Roztwór miesza się w ciągu 2 godzin, utrzymując wartość pH 7 przez dodawanie 20% wodnego roztworu fosforanu trójsodowego. Po zakończeniu kondensacji do masy reakcyjnej wlewa się przyrządzony uprzednio roztwór 19 części kwasu sulfanilowego rozpuszczonego w 150 częściach wody z dodatkiem 6 części węglanu sodowego. Połączone roztwory ogrzewa się do temperatury 35-40°C i miesza w ciągu 3-4 godzin, utrzymując wartość pH 7 przez dodawanie 20% wodnego roztworu fosforanu trójsodowego. Barwnik wydziela się z roztworu przez wysolenie, sączy się, standaryzuje i suszy. Otrzymuje się czerwień z odcieniem niebieskim, która barwi włókno celulozowe.

P r z y k ł a d III. Do 1000 części objętościowych wodnego roztworu zawierającego 79,4 części otrzymanego znanym sposobem barwnika o wzorze 2, w którym Q przedstawione jest wzorem 7 dodaje się stopniowo 20,7 części kwasu 1,3-dwuamino-fenyleno-4-sulfonowego rozpuszczonego w 150 częściach wody z dodatkiem 7 części węglanu sodu. Połączone roztwory miesza się w temperaturze 18-19°C w ciągu 2 godzin, utrzymując wartość pH 7, przez dodawanie 20% wodnego roztworu fosforanu trójsodowego. Roztwór barwnika wysala się i pastę odsacza. Pastę rozpuszcza się w 800 częściach wody i roztwór ten przelewa do zawiesziny 18,4 części chlorku cyjanuru w mieszaninie 600 części wody z lodem z dodatkiem 1 części dwuizobutylonaftalenosulfonianu sodowego. Roztwór barwnika miesza się w ciągu 3 godzin utrzymując wartość pH 7 przez dodawanie 20% wodnego roztworu fosforanu trójsodowego. Temperatura reakcji powinna być utrzymana w granicach 0 - 30°C. Po zakończeniu kondensacji do masy reakcyjnej wlewa się roztwór 19 części kwasu meta-nilowego rozpuszczonego w 100 częściach wody z dodatkiem 6 części węglanu sodu. Połączone roztwory ogrzewa się do temperatury 35-40°C i miesza w ciągu 4 godzin otrzymując wartość pH 7 przez dodanie 20% wodnego roztworu fosforanu trójsodowego. Barwnik wydziela się z roztworu przez wysolenie, sączy się, standaryzuje i suszy. Wytworzony barwnik barwi włókno celulozowe na odcień fioletowy.

P r z y k ł a d IV. Do 1400 części objętościowych wodnego roztworu, zawierającego 71,7 części wytworzonego znanym sposobem barwnika o wzorze 2, w którym Q przedstawione jest wzorem 5 wlewa się 300 części objętościowych roztworu wodnego zawierającego równomolarną ilość soli sodowej produktu przedstawionego wzorem 3, w którym T jest resztą kwasu sulfanilowego. Połączone roztwory miesza się w temperaturze 18-19°C w ciągu 2 godzin, utrzymując wartość pH 7 przez dodanie 20% wodnego roztworu fosforanu trójsodowego. Po zakończeniu kondensacji barwnik wydziela się z roztworu przez wysolenie, sączy się, standaryzuje i suszy. Wytworzony barwnik barwi włókno celulozowe na odcień czerwony.

Do otrzymania podobnych barwników dochodzi się, jeżeli postępuje się jak w przykładzie I, II, III lub IV, stosując jako substancje wyjściowe produkty przedstawione wzorem 2, w którym Q - H są związkami lub produktami sprzęgania związków podanych w kolumnie drugiej Tabeli.

T a b e l a

Przykład	Barwnik aminowy Q - H	Odcień
1	2	3
V	Kwas 2-naftyloamino-4,8-dwusulfonowy → 3-amino-acetanilid	czzerwona żółcień
VI	Kwas 2-naftyloamino-4,8-dwusulfonowy → 3-metylo-anilina	czzerwona żółcień
VII	Kwas 1,3-dwuaminofenyleno-4-sulfonowy → 1-/4'-sulfo-2;5-dwuchlorofenylo/-3-metylo - 5 - pyrazolon	zielona żółcień
VIII	Kwas anilino-2-sulfonowy → kwas 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowy	oranż
IX	Kwas 1,3-dwuaminofenyleno-4-sulfonowy → kwas 1-naftolo-4-sulfonowy	szkarłat
X	Kwas 1,4-dwuaminofenyleno-2-sulfonowy → kwas 1-naftolo-4-sulfonowy	szkarłat
XI	Kwas anilino-2-sulfonowy → kwas 1-amino-8-naftolo-4,6-dwusulfonowy	żółta czerwień
XII	Kwas 2-naftyloamino-1-sulfonowy → kwas 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowy	niebieska czerwień
XIII	Kwas 2-naftyloamino-1,5-dwusulfonowy → kwas 1-amino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowy	niebieska czerwień
XIV	Kwas anilino-2-karboksyłowy → kwas 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowy. Kompleks 1:2 Cr.	czzerwony brunat
XV	Kwas 1-naftyloamino-2,5,7-trójsulfonowy → 1-naftyloamina → kwas 1-naftyloamino-6-sulfonowy	czzerwony brunat
XVI	Kwas 3-sulfon-N-/3'-amino-fenylo/-amido sulfonamido sulfonowy ftalocyjaniny miedziowej	turkusowy błękit
XVII	Kwas 1-amino-4-/3'-amino-4'-sulfofenylenoamino/antrachinono-2-sulfonowy	błękit
XVIII	6-nitrodwuazozwiązek kwasu 1,2,4-aminonaftolosulfonowego → kwas 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowy. Kompleks 1:2 Co lub Cr.	
XIX	2-amino-4-nitrofenol → kwas 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowy. Kompleks 1:2 Co lub Cr.	czern

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie barwników reaktywnych o wzorze 1, w którym Q oznacza resztę barwnika monoazowego lub disazowego, który może być metalizowany, resztę barwnika ftalocyjaninowego lub antrachinonowego, T oznacza grupę aminową, resztę kwasu sulfanilowego, metanilowego lub kwasu anilino-2,5-dwusulfonowego znamienny tym, że związek o wzorze 2, w którym Q ma wyżej podane znaczenie ewentualnie w postaci jego kompleksów z metalem poddaje się kondensacji z kwasem 1,3-dwuaminofenyleno-4-sulfonowym w temperaturze 15-19°C w obecności fosforanu trójsodowego jako środka zobojętniającego i stabilizującego oraz wytworzony produkt poddaje się kondensacji z chlorkiem cyjanuru zdyspergowanym w środowisku wodnym również w obecności fosforanu trójsodowego i wytworzony barwnik poddaje się drugorzędowej reakcji kondensacji z amoniakiem lub kwasem anilinosulfonowym.

2. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie barwników reaktywnych o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają znaczenie podane w 1 zastrz., znamienny tym, że wodny roztwór związku o wzorze 2, w którym Q ma wyżej podane znaczenie, poddaje się kondensacji z związkiem o wzorze 3, w którym T ma wyżej podane znaczenie w temperaturze 15-19°C w obecności fosforanu trójsodowego jako środka zobojętniającego i stabilizującego wytworzony barwnik.

