



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

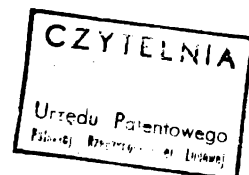
Int. Cl.² C09B 62/08

Zgłoszono: 13.09.79 (P. 218327)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 14.07.80

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982



Twórcy wynalazku: Jerzy Granosik, Krzysztof Kopeć, Andrzej Drabik-Drabicki
Urszula Lulej, Jan Zimnicki

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Przemysłu Barwników „Organika-Boruta”,
Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania barwników reaktywnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania azonaftalenowych barwników reaktywnych z grupy chlorotiazyny o ogólnym wzorze 1, przeznaczonych do barwienia włókien celulozowych i zwierzęcych na trwałe kolory oranżu z odcieniem o różnym stopniu czerwieni.

We wzorze ogólnym 1, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą 1–4 atomów węgla, a X oznacza atom chloru, grupę aminową albo resztę aminoalkilosulfonową lub aminoarylosulfonową.

Znany jest np. z patentu brytyjskiego 837990 i 935978 sposób wytwarzania monoazowych barwników reaktywnych z grupy chlorotiazyny na drodze kondensacji związku aminoazowego o ogólnym wzorze 2, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, Y oznacza atom wodoru lub atom halogenu, a pierścień naftalenowy A zawiera jedną lub więcej grup sulfonowych z równomolarną ilością chlorku cyjanuru w środowisku zbliżonym do obojętnego i ewentualnej dalszej kondensacji utworzonego barwnika dwuchlorotiazynowego ze związkiem aminowym.

Związek aminoazowy o ogólnym wzorze 2 otrzymuje się przez sprzęganie soli dwuazoniowej kwasu aminonaftalenosulfonowego z kwasem 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowym lub jego N-alkilopochodną w środowisku o odczynie wyraźnie zasadowym albo z kwasem 2-acetylo-amino-5-naftolo-7-sulfonowym lub jego N-alkilopochodną w środowisku o odczynie umiarkowanie zasadowym.

Wadą tego sposobu wytwarzania monoazowych barwników reaktywnych jest kondensacja związku aminoazowego z chlorkiem cyjanuru w środowisku prawie neutralnym, co wymaga dodatku środków wiążących kwas i powoduje zwiększoną hydrolizę atomów chloru związanych z pierścieniem cyjanurowym oraz prowadzenie reakcji sprzęgania dla utworzenia związku aminoazowego w środowisku o odczynie zasadowym, gdyż w tych warunkach występuje zwiększony rozkład soli dwuazoniowych i zachodzi niepożądane sprzęganie w pozycję 8 dając w sumie wzrost zanieczyszczeń i obniżenie wydajności reakcji. Stwierdzono nieoczekiwanie, że reakcja kondensacji związku aminoazowego o ogólnym wzorze 3, w którym R posiada wyżej podane znaczenie z chlorkiem cyjanuru, przebiega do końca z wysoką wydajnością bez udziału środków zasadowych wiążących wydzielający się chlorowódór nawet przy spadku odczynu środowiska do pH 1, co w innym przypadku wydatnie zwalnia, a niekiedy zatrzymuje bieg reakcji. Stwierdzono również — nieoczekiwanie, że sprzęganie związku dwuazoniowego kwasu 2- i 3-naftyloamino-1,5-dwusulfonowego do utworzenia związku aminoazowego o ogólnym wzorze 3, można przeprowadzić w środowisku o odczynie neutralnym kiedy użyje się kwas 2-acetyloamino-5-naftolo-7-sulfonowy lub jego N-alkilopochodną pozostającą w mieszaninie poacetylacynowej, którą uprzednio poddano działaniu słabych alkaliów o podwyższonej

temperaturze. Stwierdzono także, że w wyniku zastosowania wyżej podanych warunków syntezy otrzymuje się wysoką koncentrację czystego barwnika w mieszaninie poreakcyjnej, co umożliwia bezpośrednie jej suszenie i wyodrębnienie barwnika w postaci proszku.

Sposobem według wynalazku unika się tych wszystkich niekorzystnych zjawisk jakie występują w znanym sposobie omówionym uprzednio i dodatkowo uzyskuje się możliwość bezpośredniego suszenia mieszaniny poreakcyjnej z zawartością gotowego barwnika, co zmniejsza udział robocizny i strat substancji związanych z wyodrębnieniem i przeróbką barwnika w postaci pasty.

Sposób według wynalazku polega na tym, że kwas 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowy lub jego N-alkilopochodną w postaci soli sodowej w roztworze wodnym acyluje się bezwodnikiem octowym po czym mieszaninę reakcyjną neutralizuje się sodą do pH 8 i ogrzewa prawie do wrzenia, hydrolizując tym samym nadmiar bezwodnika i ewentualnie związki chelatowe. Do powstałego roztworu acetylozwiązku po jego oziębieniu wprowadza się związek dwuazoniowy kwasu 2- lub 3-naftyloamino-1,5-dwusulfonowego i przeprowadza sprzęganie, utrzymując naturalny odczyn środowiska dodatkiem węglanu sodowego. Po zakończeniu sprzęgania mieszaninę reakcyjną alkalizuje się wodorotlenkiem sodowym i ogrzewa w temperaturze około 100°C celem odszczepienia grupy acetylowej. Utworzony związek aminoazowy po neutralizacji wydziela się z roztworu i poddaje kondensacji z chlorkiem cyjanuru w środowisku wodnym, w obniżonej temperaturze nie stosując dodatku czynników wiążących kwas. Po zakończeniu kondensacji mieszaninę zobojętnia się roztworem węglanu sodowego, filtruje od ewentualnych zanieczyszczeń i po dodaniu środków stabilizujących się w suszarni rozpyłowej dla otrzymania proszku barwnika dwuchlorotiazynowego lub barwnik dwuchlorotiazynowy oddziela się od roztworu macierzystego przez wysolenie i odfiltrowanie, po czym w znany sposób poddaje się dalszej kondensacji z amoniakiem lub związkami aminoalkilo- bądź aminoarylo-sulfonowymi do uzyskania barwnika monochlorotiazynowego, który bez wydzielania, razem z roztworem macierzystym, po uprzednim dodaniu środków stabilizujących suszy się na proszek w suszarni rozpyłowej, otrzymując z wysoką wydajnością dobrej jakości azonaftalenowy barwnik reaktywny.

Wynalazek wyjaśniają niżej podane przykłady, nie ograniczając jego zakresu. W przykładach tych części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. 101,2 części kwasu 2-N-metyloamino-5-naftolo-7-sulfonowego rozpuszcza się w 450 częściach wody z dodatkiem wodorotlenku sodowego dla uzyskania obojętnego odczynu roztworu. Otrzymany roztwór zadaje się 80 częściami bezwodnika octowego i w temperaturze 40°C miesza się do zakończenia acetylacji, po czym mieszaninę reakcyjną neutralizuje się węglanem sodowym, ogrzewa 1 godzinę w temperaturze 90–95°C i pozostawia do oziębienia. W tym czasie dwuazuje się 121,2 części kwasu 2-naftyloamino-1,5-dwusulfonowego zawieszonego w 1000 częściach wody oziębionej dodatkiem lodu przy udziale 70 części 30% kwasu solnego i 28,0 części azotynu sodowego w temperaturze 0–5°C. Otrzymany dwuazozwiązek oddziela się przez filtrację, następnie rozprowadza się w 1000 części wody z lodem i uzyskaną zawiesinę wprowadza się do uprzednio przygotowanego roztworu kwasu 2,N,N-acetylometyloamino-5-naftolo-7-sulfonowego. Sprzęganie prowadzi się w temperaturze 0–5°C utrzymując obojętny odczyn środowiska dodatkiem roztworu węglanu sodowego. Po zakończeniu sprzęgania do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 65 części wodorotlenku sodowego i ogrzewa 1 godzinę w temperaturze 95–100°C aż do zakończenia deacetylacji. Powstały roztwór oziębia się do temperatury 70°C, neutralizuje kwasem solnym, wysala chlorkiem sodowym w ilości 250 części/litr i miesząc pozostawia do oziębienia. Wydzielony związek aminoazowy oddziela się przez filtrację, zawiesza w 750 częściach wody i wprowadza do zawiesiny 54 części chlorku cyjanuru w 900 częściach wody z lodem z dodatkiem 0,5 części soli sodowej sulfobursztynianu dwuetyloheksylowego (Zwilżacz SBO). Całość miesza się w temperaturze 0–5°C aż do zakończenia kondensacji, co stwierdza się chromatograficznie. Mieszaninę reakcyjną zobojętnia się roztworem węglanu sodowego, stabilizuje dodatkiem mieszaniny fosforanów jedno- i dwusodowego, filtruje od części nierozpuszczalnych i suszy na suszarni rozpyłowej. Otrzymuje się 250 części proszku dwuchlorotiazynowego oranżowego barwnika o dobrych właściwościach aplikacyjno-użytkowych.

Przykład II. Postępując w sposób opisany w przykładzie I, otrzymany po filtracji roztwór barwnika dwuchlorotiazynowego nie poddaje się suszeniu lecz wysala chlorkiem potasu w ilości 150 części/litr. Wydzielony barwnik dwuchlorotiazynowy odfiltrowuje się, pastę rozprowadza się w wodzie, dodaje 100 części wody amoniakalnej, podgrzewa do temperatury 35–40°C i miesza się aż do zakończenia reakcji kondensacji, co określa się chromatograficznie. Po zakończeniu kondensacji dodaje się środki stabilizujące w postaci mieszaniny fosforanów i ciecz poreakcyjną suszy się na suszarni rozpyłowej. Otrzymuje się 220 części proszku monochlorotiazynowego oranżowego barwnika o dobrych właściwościach aplikacyjno-użytkowych.

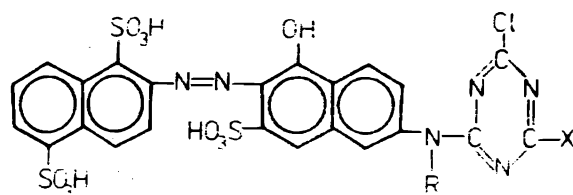
Przykład III. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I zastępując kwas 2-naftyloamino-1,5-dwusulfonowy równoważną ilością kwasu 3-naftyloamino-1,5-dwusulfonowego. Otrzymuje się 240 części proszku dwuchlorotiazynowego oranżu reaktywnego o bardziej czerwonym odcieniu i znakomitych właściwościach.

Przykład IV. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie II zastępując wodę amoniakalną równoważną ilością 25% roztworu soli sodowej kwasu 3-aminobenzenosulfonowego. Otrzymuje się 260 części proszku monochlorotriazynowego oranżu reaktywnego o pogłębionym odcieniu i zwiększonej rozpuszczalności.

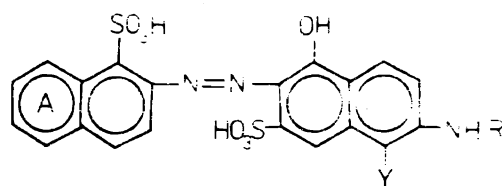
Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników reaktywnych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, lub grupę alkilową zawierającą 1-4 atomów węgla, a X oznacza atom chloru, grupę aminową, resztę aminoalkilosulfonową lub aminoarylosulfonową na drodze sprzęgania związków dwuazoniowych kwasów 2- i 3-naftyloamino-1,5 dwusulfonowych z kwasem 2-acetyloamino-5-naftolo-7-sulfonowym lub jego N-alkilopochodną do utworzenia po deacetylacji związku aminoazowego o ogólnym wzorze 3, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, który następnie kondensuje się z chlorkiem cyjanuru do utworzenia barwnika dwuchlorotriazynowego, który ewentualnie poddaje się dalszej kondensacji z amoniakiem bądź z aminami alifatycznymi lub aromatycznymi zawierającymi grupę sulfonową do uzyskania barwnika monochlorotriazynowego, ~~znamienny tym~~, że sprzęganie wymienionych dwuazozwiązków prowadzi się w środowisku o odczynie obojętnym z kwasem 2-acetyloamino-5-naftolo-7-sulfonowym lub jego N-alkilopochodną, znajdującym się w mieszaninie poacetylacynnej, którą uprzednio poddano działaniu słabych alkaliów w podwyższonej temperaturze, a kondensację tak otrzymanego związku aminoazowego z chlorkiem cyjanuru przeprowadza się w środowisku o odczynie kwaśnym.

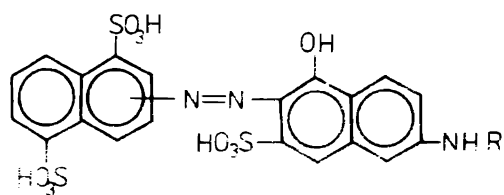
2. Sposób według zastrz. 1, ~~znamienny tym~~, że utworzony barwnik wyodrębnia się w postaci suchego proszku przez bezpośrednie suszenie mieszaniny poreakcyjnej na suszarni rozpyłowej po uprzednim dodaniu środków stabilizujących.



WZOP 1.



WZOP 2.



WZOP 3.