

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

108 764

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.12.77 (P. 203015)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.02.79

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1981

Int. Cl².

C09B 29/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Stanisław Stefaniak, Romuald Klimaszewski,
Krystyna Straka, Bernard Graczyk

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

Sposób wytwarzania azowych barwników zawieszinowych z grupami metylosulfonyłowymi

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania azowych barwników zawieszinowych z grupami metylosulfonyłowymi.

Znany sposób wytwarzania barwników zawieszinowych z grupami metylosulfonyłowymi polega na dwuazowaniu półproduktów z grupami metylosulfonyłowymi i sprzęganiu otrzymanych dwuazozwiązków ze składnikami biernymi szeregu aromatycznego lub heterocyklicznego lub też przez dwuazowanie amin aromatycznych i sprzęganie otrzymanych dwuazozwiązków ze składnikami biernymi szeregu aromatycznego zawierającymi grupy metylosulfonyłowe, przy czym procesy dwuazowania i sprzęgania prowadzi się ogólnie znanymi sposobami.

Niedogodnością tego sposobu jest brak wydajnych i sprawnych technologicznie metod na wytwarzanie półproduktów z grupami metylosulfonyłowymi. Stosowane metody wymagają syntezy małowydajnych kwasów sulfinowych, które następnie pod ciśnieniem kondensuje się z halogenkami metylu. Powoduje to, że procesy te są pracochłonne i mało wydajne.

Stwierdzono, że barwniki zawieszinowe z grupami metylosulfonyłowymi o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę składnika biernego szeregu aromatycznego lub heterocyklicznego otrzymać można stosując w miejsce półproduktów z grupami metylosulfonyłowymi, aminoarylo – β, β – dwuchloroetylosulfony lub aminoarylo – β – chlorowinylosulfony. Występujące w tych związkach grupy – β, β – dwuchloroetylosulfonowe lub β – chlorowinylosulfonowe są w trakcie syntezy barwnika przeprowadzone w grupy metylosulfonyłowe.

Proces ten przebiega w środowisku alkalicznym w obecności tlenu z powietrza, lub w środowisku alkalicznym w obecności utleniaczy w aparaturze hermetycznej.

W zależności od wartości pH oraz budowy syntezowanego barwnika proces ten można prowadzić w zakresie temperatur od 0°C do 100°C. Wydzielanie barwnika z masy poreakcyjnej prowadzi się znanymi sposobami.

Otrzymane barwniki charakteryzują się dobrymi lub bardzo dobrymi trwałościami na sublimację, co umożliwia ich stosowanie do barwienia i druku włókien poliesterowych, poliamidowych i poliakrylonitrylowych na kolor żółty, oranżowy i czerwony. Inną zaletą otrzymanych barwników jest możliwość stosowania ich do barwienia włókien chemicznych według wszystkich metod aplikacji stosowanych przy barwieniu barwnikami zawieszinowymi. Dodatkową zaletą barwników według wynalazku jest ich niski koszt wytwarzania oraz dobra jakość kolorystyczna barwników.

Przykład 1. 21,75g 3-aminofenylo- β -chlorowinylosulfonu rozpuszcza się w 35 g lodowatego kwasu octowego i 40 g kwasu solnego ($d = 1,19$) utrzymując temperaturę 50-60°C. Otrzymany roztwór wylewa się wolno do mieszaniny wody z lodem (300 g lodu + 300 ml wody). Wytrącony osad 3-aminofenylo- β -chlorowinylo sulfonu dwuazuje się za pomocą 6,9 g azotynu sodowego w 40 ml wody. Temperatura dwuazowania nie powinna przekroczyć 5°C. Koniec dwuazowania określa się za pomocą papierka jodoskrobiowego (słabe niebieskie zabarwienie).

Otrzymany roztwór chlorku dwuazoniowego wprowadza się w ciągu 20-30 minut do 18 g 1-fenylo-3-metylo-5-pirazolonu, który uprzednio rozpuszczono w 200 ml wody z dodatkiem 4,5 g NaOH. Temperatura w czasie zlewania chlorku dwuazoniowego nie powinna przekroczyć 10°C. Środowisko reakcji utrzymuje się w granicy pH 7 do 10.

Równocześnie z dodawaniem chlorku dwuazoniowego z masy reakcyjnej wypada żółty osad syntezowanego barwnika. Po zakończeniu sprzęgania środowisko reakcyjnej zawiesiny ustala się za pomocą roztworu NaOH lub Na_2CO_3 na wartość pH w granicy 10-11 i wolno ogrzewa do temperatury 40°C. Przez cały czas ogrzewania wartość pH utrzymuje się na stałym poziomie. Stabilizacja wartości pH oznacza zakończenie syntezy barwnika. Następnie za pomocą kwasu solnego pH reakcyjnej zawiesiny obniża się do wartości 6,5-7, po czym filtruje wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymuje się 40 g żółtego proszku, który zawiera barwnik o budowie:

Wzór 2

Barwnik ten można standaryzować według znanych sposobów. Barwi on włókna poliestrowe, poliamidowe i poliakrylonitrylowe na kolor żółty.

Wybarwienia charakteryzują się wysokimi trwałościami na czynniki mokre, światło i sublimację.

Barwnik o analogicznej budowie uzyskać można stosując w miejsce 3-aminofenylo- β -chlorowinylosulfonu, 3-aminofenylo- $\beta\beta$ -dwuchloroetylosulfon. W przypadku prowadzenia procesu syntezy barwnika w hermetycznie zamkniętej aparaturze, po zalkalizowaniu masy reakcyjnej należy wprowadzić utleniacz np. H_2O_2 .

Przykład 2. 26,6 g chlorowodorku 3-amino-4-metylofenylo- β -chlorowinylosulfonu rozpuszcza się w 300 ml ciepłej wody, dodaje 15 ml kwasu solnego ($d = 1,19$), po czym chłodzi lodem do temperatury 0°C i dwuazuje za pomocą 6,9 g azotynu sodowego, który uprzednio rozpuszczono w 40 ml wody.

Otrzymany w reakcji chlorek dwuazoniowy wprowadza się do 24 g chlorowodorku N-cyanoetylo-N-hydroksyetyloaniliny w 250 ml wody. Temperatura sprzęgania nie powinna przekroczyć 8°C, natomiast wartość pH winna być utrzymywana w granicy od 3 do 6. Po zakończeniu sprzęgania reakcyjną zawiesinę alkaliczkuje się za pomocą wodnego roztworu NaOH do wartości pH 10 i ogrzewa do temperatury 50°C, utrzymując przez cały czas wartość pH na ustalonym poziomie. Stabilizacja wartości pH oznacza zakończenie procesu syntezy barwnika. Po skorygowaniu pH do wartości 6,5-7 syntezowany na tej drodze barwnik o budowie:

Wzór 3

po przeprowadzeniu standaryzacji może być stosowany do barwienia i druku włókien poliestrowych, poliamidowych i poliakrylonitrylowych. Uzyskane przy jego stosowaniu wybarwienia o kolorze żółto-oranżowym charakteryzują się wysokimi trwałościami na czynniki mokre, oraz dobrymi trwałościami na światło i sublimację. Barwnik o podobnych własnościach i odcieniu otrzymuje się stosując w miejsce chlorowodorku 3-amino-4-metylofenylo- β -chlorowinylosulfonu, 3-aminofenylo- $\beta\beta$ -dwuchloroetylosulfon, 3-amino-4-chlorofenylo- $\beta\beta$ -dwuchloroetylosulfon, 3-amino-4-metoksyfenylo- $\beta\beta$ -dwuchloroetylosulfon lub ich chlorowodorki.

Przykład 3. 31,9 g chlorowodorku 3-amino-4-metyksofenylo- $\beta\beta$ -dwuchloroetylosulfonu rozpuszcza się w 320 ml ciepłej wody, dodaje 15 ml kwasu solnego ($d = 1,19$) i po ochłodzeniu lodem do temperatury 0-2°C, dwuazuje wprowadzając 6,9 g azotynu sodowego rozpuszczonego uprzednio w 40 ml wody. Otrzymany chlorek dwuazoniowy wprowadza się wolno do roztworu zawierającego 18 g 1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolonu w 300 ml wody i 6 g NaOH, utrzymując temperaturę w granicy 5-10°C. Następnie wartość pH podnosi się wolno za pomocą wodnego roztworu NaOH do wartości 9-10 i miesza aż do zakończenia sprzęgania, po czym wartość pH ponownie ustala się w granicy 9-10 i reakcyjną zawiesinę ogrzewa do temperatury 70°C, utrzymując przez cały czas wartość pH na ustalonym poziomie. Ustabilizowanie się wartości pH świadczy o zakończeniu procesu syntezy barwnika. Po obniżeniu wartości pH do 6,5-7, wydzielony barwnik filtruje się, przemywa otrzymaną pastę wodą i kieruje na standaryzację. Uzyskany na tej drodze barwnik o budowie:

Wzór 4.

barwi włókna poliestrowe, poliamidowe i poliakrylonitrylowe na kolor żółty z zielonkawym odcieniem. Wybarwienia charakteryzują się wysokimi trwałościami na światło, sublimację i czynniki mokre.

Dalsze przykłady syntezy zestawiono w tabeli:

Lp.	Składnik czynny	Składnik bierny	Kolor wybarwień włókna poliestrowego
4.	3-aminofenilo- β -chlorowinylosulfon	2,4-dwuhydroksychinolina	Żółty z odcieniem zielonym
5.	—"	1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolina	Żółty z odcieniem zielonkawym
6.	—"	N-etylo-N- β -hydroksyetylo-anilina	Oranż z żółtym odcieniem
7.	—"	N,N- β , β -dwuhydroksyetylo-meta toluidyna	Oranż
8.	—"	1-N-metylonafityloamina	Czerwień
9.	3-amino-4-metylofenylo- β , β -dwuchloroetylosulfon	Dwufenyloamina	Oranże
10.	—"	1/4' sulfoamidofenilo-/-3-metylo-5-pirazolon	Żółty
11.	—"	2,4-dwuhydroksychinolina	Żółty z zielonkawym odcieniem
12.	3-amino-4-metylofenylo- β -chlorowinylosulfon	N-metylodwufenyloamina	Oranż

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania azowych barwników zawieszinowych z grupami metylosulfonyłowymi o ogólnym wzorze 1 w którym. A-zawiera resztę składnika biernego szeregu aromatycznego lub heterocyklicznego, B grupę: metylową, metoksyłową, lub atom wodoru, z n a m i e n n y t y m, że jako półprodukty wyjściowe stosuje się aminoarylo β , β -dwuchloroetylosulfony lub aminoarylo- β -chlorowinylosulfony, które w trakcie syntezy barwników w środowisku alkalicznym i w obecności tlenu z powietrza lub utleniaczy, w temperaturze od 0 do 100°C przeprowadza się w grupy metylosulfonyłowe, przy czym otrzymany barwnik wyodrębnia się z masy reakcyjnej znanymi sposobami.

