



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13. II. 1964 r. (P 103 721)

Pierwszeństwo: 15. II. 1963 r. Szwajcaria

Opublikowano: 20. VII. 1966.

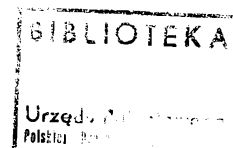
Kl. 22a, $\neq$ 24/08

MKP C 09 b 29/08

UKD

Twórca wynalazku: dr Curt Müller

Właściciel patentu: Sandoz A. G., Bazylea (Szwajcaria)



Sposób wytwarzania barwników monoazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników monoazowych o wzorze 1, w którym A_0 oznacza atom chloru lub bromu, B_0 —ewentualnie podstawioną resztę alkilową, zwłaszcza resztę metylową, chlorometylową, etylową lub β —chloroetylową, D_0 —resztę alkilową o 1-4 atomach węgla, E_0 —resztę alkilową o 1-4 atomach węgla, przez sprzęganie dwuazowanej aminy o wzorze 2, w którym A_0 ma wyżej podane znaczenie ze związkiem o wzorze 3, w którym B_0 , D_0 i E_0 mają wyżej podane znaczenie.

Reszty alkilowe podane we wzorach 1, 2 i 3 mogą być nasycone lub nienasycone, rozgałęzione lub nierozgałęzione.

Dwuazowanie prowadzi się w powszechnie znany sposób. Można więc na przykład sproszkowany azotyn sodowy rozpuścić w stężonym kwasie siarkowym, ochłodzić do 0°C a następnie aminę przeznaczoną do dwuazowania dodać podczas mieszania. Po 1-2 godzinach wlewa się otrzymany roztwór soli dwuazoniowej przy temperaturze 0-5°C do zakwaszonego kwasem solnym, siarkowym lub octowym, roztworu biernego składnika sprzęgania. Roztwór ten może zawierać mocznik, kwas aminosulfonowy lub inne związki rozkładające nadmiar azotynów.

Szczególnie korzystne jest przeprowadzenie tak otrzymanych barwników przed ich zastosowaniem w znany sposób w odpowiednie preparaty barwników. W tym celu poddaje się je rozdrobnieniu do wielkości cząstek średnio około 0,01-10 mikro-

2

nów a szczególnie około 0,1-5 mikronów. Rozdrabnianie można prowadzić w obecności środków dyspergujących lub napelniaczy. Przykładowo wysuszony barwnik miele się ze środkiem dyspergującym ewentualnie w obecności wypełniaczy lub w postaci pasty ugniata się ze środkiem dyspergującym i następnie suszy w próżni lub rozpyłowo. Tak otrzymanymi preparatami po dodaniu większej lub mniejszej ilości wody, przeprowadza się w tak zwanej obfitej kąpeli farbiarskiej, farbowanie lub nasycanie, napawanie lub drukowanie.

Podczas farbowania w obfitej kąpeli farbiarskiej stosuje się na ogół do około 100 g barwnika w litrze, natomiast przy nasycaniu — do około 150 g w litrze, zwłaszcza 0,1-100 g w litrze, a przy drukowaniu—do około 150 g na kilogram pasty drukarskiej. Stosunek składników kąpeli farbiarskiej może wahać się w szerokich granicach, na przykład od około 1:3 do 1:200 przede wszystkim pomiędzy 1:3 do 1:80.

Barwniki doskonale przechodzą z wodnych zawiesin na całkowicie syntetyczne lub półsyntetyczne wysokocząsteczkowe materiały. Szczególnie nadają się one do farbowania, nasycania lub drukowania włókien, nici lub płyt, tkanin lub wyrobów z liniowych aromatycznych poliestrów, jak również z dwu i pół- lub trójocianu celulozy. Również syntetyczne poliamidy, poliolefiny, produkty polimeryzacji ankrylonitryli oraz związki poliwinylowe mogą być nimi farbowane. Szczególnie dobre wybarwienia otrzymuje się na li-

niowych aromatycznych poliestrach, będących na ogół produktami polikondensacji kwasu tereftalowego i glikoli, zwłaszcza glikolu etylenowego i znane są w handlu pod nazwą „Terylen”, „Diolen”, „Dacron”.

Farbowanie prowadzi się według znanych metod. Włókna poliestrowe można farbować w obecności nośników w temperaturach pomiędzy 80 i 125°C lub bez nośników pod ciśnieniem w temperaturze od około 100-140°C z zastosowaniem siarczanu amonowego. Za pomocą wodnych zawiesin nowych barwników można ponadto nasycać, napawać lub drukować i otrzymane produkty utrwalac w temperaturze od około 140-230°C, na przykład za pomocą pary wodnej lub powietrza. W szczególnie korzystnym zakresie temperatur pomiędzy 180 i 220°C barwniki szybko dyfundują do włókna poliestrowego i nie sublimują ponownie, mimo poddawaniu ich przez dłuższy czas działaniu wysokich temperatur. Dzięki temu unika się uciążliwego zanieczyszczania aparatów farbiarskich. Dwu- i półoctan celulozy barwi się przede wszystkim w zakresie temperatur 65-80°C, a trójoctan celulozy w temperaturach do około 115°C. Odpowiedni zakres pH wynosi 2-9, a zwłaszcza 4-8.

Najczęściej dodaje się zwykle środki dyspergujące, przede wszystkim anionowe lub niejonowe. Można również stosować mieszaniny jednych i drugich. Często wystarcza około 0,5 g środka dyspergującego na liter, jednakże można również stosować większe ilości, na przykład do około 3 g w litrze. Dodawanie ilości przekraczających 5 g najczęściej nie daje korzyści. Spośród znanych anionowych środków dyspergujących stosować można na przykład produkty kondensacji kwasu naftalenosulfonowego i formaldehydu, zwłaszcza dwunaftyloometano-dwusulfoniany, estry sulfonowego kwasu bursztynowego, olej turecki oraz sole alkaliczne estrów kwasu siarkowego alkoholi tłuszczowych, na przykład laurylosulfonian sodowy, cetylosulfonian sodowy, ługi z produkcji celulozy siarczynowej względnie jej sole alkaliczne, mydła lub alkaliczne sulfoniany monoglicerydów kwasów tłuszczowych. Przykładami znanych i szczególnie korzystnych środków dyspergujących są produkty przyłączenia 3-40 moli tlenu etylenu do alkilofenoli, alkoholi tłuszczowych lub amin tłuszczowych i ich obojętnych estrów z kwasem siarkowym.

Przy nasycaniu i drukowaniu stosuje się zwykle środki zagęszczające, na przykład modyfikowane lub niemodyfikowane naturalne produkty, na przykład alginiany, gumę brytyjską, gumę arabską, gumę krystaliczną, mączkę z nasion drzewa świętojańskiego, tragan, karboksymetylocelulozę, hydroksyetylocelulozę, skrobię lub produkty syntetyczne, na przykład polikryloamidy lub poliwinylalkohole.

Otrzymywane wybarwienia są nadzwyczaj trwałe, na przykład wybitnie odporne na utrwalanie termiczne, sublimację, plisowanie, spaliny, wtórne barwienie, czyszczenie na sucho, chlor i wilgoć, wodę, pranie i pot. Zdolność wywabiania i rezerwa na wełnie i bawełnie są dobre. Zna-

czna jest odporność na światło nawet przy jasnych odcieniach, tak że nowe barwniki są bardzo dobre jako składniki mieszanin do wytwarzania modnych odcieni barw pastelowych. Barwniki są odporne na gotowanie i redukcję w temperaturach do co najmniej 220°C, a zwłaszcza w temperaturach 80°C do 140°C. Na tę odporność nie wpływa ujemnie ani stosunek składników kąpieli farbiarskiej, ani obecność środków przyspieszających barwienie.

Barwniki w kombinacji z małymi ilościami czerwonych barwników nadają się do otrzymywania tanich wybarwień błękitu marynarskiego odpornych na światło, pranie, pot, chlor, sublimację, plisowanie i utrwalanie termiczne, jak również odpornych na wywabianie, a razem z czerwonymi i żółtymi barwnikami—do otrzymywania trwałych czarnych wybarwień.

Podane w przykładach części oznaczają części wagowe, a procenty—procenty wagowe. Temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Do 150 części stężonego kwasu siarkowego dodaje się powoli, mieszając, 6,9 części sproszkowanego azotynu sodowego. Miesza się następnie przez dalsze 10 minut w temperaturze 60°C, oziębia do temperatury 0°C i dodaje w tej temperaturze 19,7 części 2-amino-3-chloro-5-nitrobenzonitrylu. Całość miesza się 2 godziny i otrzymany roztwór soli dwuazoniowej wlewa do zimnej mieszaniny 20,6 części 3-dwuetyloamino-1-acetyloaminobenzenu, 20 części stężonego kwasu siarkowego, 20 części lodu i 10 części kwasu aminosulfonowego.

Sprzęganie prowadzi się do końca w kwaśnym ewentualnie zbuforowanym środowisku w temperaturze 0°C. Otrzymany barwnik wykazuje maksimum absorpcji 588 mμ w dwumetyloformamidzie i barwi syntetyczne włókna w żywym niebieskim odcieniu.

Przykład II. Do 120 części stężonego kwasu siarkowego dodaje się powoli w temperaturze 60-70°C, mieszając, 6,9 części sproszkowanego azotynu sodowego, po czym miesza się 10 minut w temperaturze 60°C, oziębia do temperatury 0°C i dodaje w tej temperaturze 24,2 części 2-amino-3-bromo-5-nitrobenzonitrylu. Całość miesza się 3 godziny i otrzymany roztwór soli dwuazoniowej przelewa do mieszaniny 20,6 części 3-dwuetyloamino-1-acetyloaminobenzenu, 50 części lodowatego kwasu octowego i 40 części lodu. Sprzęganie prowadzi się do końca w kwaśnym środowisku w temperaturze 0°C. Następnie odsącza się otrzymany barwnik, przemywa do zniknięcia reakcji kwaśnej i suszy. Po jednokrotnym przekształceniu z dwumetyloformamidem toponieje on w temperaturze 231°C. Maksimum absorpcji w dwumetyloformamidzie wynosi 582 mμ. Syntetyczne włókna barwi w żywych niebieskich odcieniach o dobrej odporności.

Przykład III. Do 120 części stężonego kwasu siarkowego dodaje się w temperaturze 60-70°C małymi porcjami 6,9 azotynu sodowego, miesza tak długo aż przejdzie on do roztworu, oziębia do temperatury 15°C i dodaje 100 części mieszaniny składającej się z 85 części lodowatego kwasu oc-

towego i 15 części kwasu propionowego, a następnie dodaje się 19,7 części 2-amino-2-chloro-5-nitrobenzonitrylu. Całość miesza się 2 godziny i dodaje do roztworu soli dwuazoniowej w temperaturze 15-20°C roztwór 22 części 3-dwumetyloamino-1-propionyloaminobenzenu w 30 częściach lodowatego kwasu octowego. Mieszaninę przy silnym mieszanii wlewa się do 200 części wody i 500 części lodu. Barwnik powstaje natychmiast. Odsącza się go, przemywa do zaniku reakcji kwaśnej, suszy i przekrystalizowuje z dwumetyloformamidem. Topnieje on w temperaturze 189°C. Maksimum absorpcji wynosi 588 mμ (rozpuszczalnik: dwumetyloformamid).

Przykład IV. Do 150 części 93%-owego kwasu siarkowego dodaje się powoli mieszając w temperaturze 60-70°C 6,9 części azotynu sodowego. Miesza się dalej 10 minut w temperaturze 70°C, oziębia do temperatury 0°C i dodaje w tej temperaturze 24,2 części 2-amino-3-bromo-5-nitrobenzonitrylu. Po 3 godzinach dwuazowanie jest zakończone. Roztwór soli dwuazoniowej w kwasie siarkowym wlewa się do zimnej mieszaniny składającej się z 22 części 3-dwumetyloamino-1-propionyloaminobenzenu, 30 części stężonego kwasu solnego, 20 części lodu i 10 części kwasu aminosulfonowego.

Sprzęganie prowadzi się do końca w zbuforowanym środowisku w temperaturze 0°C. Barwnik odsącza się, przemywa do zaniku reakcji kwaśnej, suszy i przekrystalizowuje z dwumetyloformamidem. Topnieje on w temperaturze 183°C. Maksimum absorpcji jego roztworu w dwumetyloformamidzie wynosi 592 mμ.

Przykład V. Do 120 części stężonego kwasu siarkowego dodaje się w temperaturze 60-70°C w małych ilościach 6,9 części azotynu sodowego, miesza się tak długo aż przejdzie on do roztworu, oziębia do temperatury 15°C i dodaje 100 części mieszaniny składającej się z 85 części lodowatego kwasu octowego, 15 części kwasu propionowego i 19,7 części 2-amino-3-chloro-5-nitrobenzonitrylu. Całość miesza się 2 godziny i otrzymany roztwór soli dwuazoniowej wlewa się do zimnej mieszaniny, składającej się z 24 części 3-dwumetyloamino-1-chloroacetylobenzenu, 100 części lodowatego kwasu octowego, 150 części lodu i 10 części kwasu aminosulfonowego. Sprzęganie prowadzi się do końca w kwaśnym środowisku w temperaturze 0°C. Otrzymany barwnik odsącza się, przemywa wodą do zaniku reakcji kwaśnej i suszy. Wysuszony barwnik przekrystalizowuje się z chlorobenzenu. Czysty barwnik topnieje w temperaturze 198°C. Barwi on syntetyczne włókna w żywych niebieskich odcieniach o dobrej odporności.

Przykład VI. Do 150 części stężonego kwasu siarkowego dodaje się powoli w temperaturze 60-70°C 6,9 części azotynu sodowego. Następnie oziębia się mieszaninę do temperatury 0°C i dodaje w temperaturze 0°-5°C 19,7 części 2-amino-3-chloro-5-nitrobenzonitrylu. Całość miesza się 2 godziny i otrzymany roztwór soli dwuazoniowej wlewa do 700 części lodu i 7 części kwasu aminosulfonowego. Do tego wlewa się bezpośrednio potem roztwór 17,8 części 3-dwumetyloamino-1-acetyloaminobenzenu w 100 częściach lodowatego kwasu octowego i zobojętnia octanem sodowym. Sprzęganie kończy się szybko. Wytrącony barwnik odsącza się, przemywa i suszy. Po jednorazowym przekrystalizowaniu z dwumetyloformamidem barwnik topnieje w temperaturze 248°C. Maksimum absorpcji wynosi 488 mμ, przy zastosowaniu jako rozpuszczalnika formamidu.

W ten sposób, stosując równoważne ilości związków dwuazoniowych i składników biernych otrzymuje się następujące barwniki o wzorze 1: 2-cyjano-4-nitro-6-chloro-2-propionyloamino-4-bis-(metyloamino)-1, 1'-azobenzen, 2-cyjano-4-nitro-6-bromo-2'-bis-(metyloamino)-1, 1'-azobenzen i 2-cyjano-4-nitro-6-bromo-2'-propionyloamino-4-bis-(metyloamino)-1, 1'-azobenzen oraz podobne zestawione w tablicy I. Za pomocą tych barwników otrzymuje się na poliestrach wybarwienia niebieskie na przykład postępując w sposób niżej podany.

7 części barwnika otrzymanego według przykładu I, 4 części soli sodowej kwasu dwunaftylometanosulfonowego, 4 części cetylosulfonianu sodowego i 5 części bezwodnego siarczanu sodowego miele się na drobny proszek w ciągu 48 godzin w młynie kulowym.

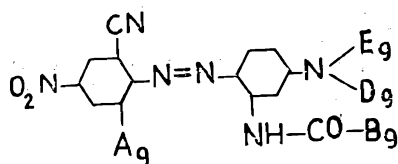
Za pomocą tak otrzymanego preparatu farbuje się tkaninę z włókna poliestrowego „Dacron”, na przykład z dodatkiem sulfonianu laurylowego i wodnej emulcji chlorowanego benzenu, w temperaturze 80-100°C, lub bez środków przyspieszających barwienie w temperaturze 110-140°C i pod ciśnieniem.

Zastrzeżenie patentowe

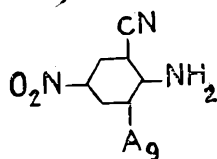
Sposób wytwarzania barwników monoazowych o wzorze 1, w którym A_o oznacza atom chloru lub bromu, B_o—ewentualnie podstawioną resztę alkilową, zwłaszcza resztę metylową, chlorometylową, etylową lub β—chloroetylową, D_o—resztę alkilową o 1-4 atomach węgla, E_o—resztę alkilową o 1-4 atomach węgla, zramienny tym, że dwuazowaną aminę o wzorze 2, w którym A_o ma wyżej podane znaczenie, sprzęga się ze związkiem o wzorze 3, w którym B_o, D_o i E_o mają wyżej podane znaczenie.

Tablica I

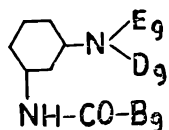
Przykład nr	A ₉	B ₉	D ₉	E ₉
VII	Cl	—CH ₃	—C ₃ H ₇	—C ₃ H ₇
VIII	Br	—CH ₃	—C ₄ H ₉	—C ₄ H ₉
IX	Cl	—C ₂ H ₅	—C ₃ H ₇	—C ₃ H ₇
X	Br	—C ₂ H ₅	—C ₄ H ₉	—C ₄ H ₉
XI	Cl	—CH ₂ Cl	—CH ₃	—CH ₃
XII	Cl	—CH ₂ Cl	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅
XIII	Br	—CH ₂ Cl	—C ₃ H ₇	—C ₃ H ₇
XIV	Br	—CH ₂ Br	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅
XV	Cl	—CH ₂ CN	—CH ₃	—CH ₃
XVI	Br	—CF ₃	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅
XVII	Cl	—C ₂ H ₄ Cl	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅
XVIII	Br	—CH ₂ —CHBr ₂	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅
XIX	Cl	wzór 4	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅
XX	Br	wzór 4	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅
XXI	Cl	—CH ₂ —O—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅
XXII	Br	—CH ₂ —O—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅
XXIII	Cl	wzór 5	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅
XXIV	Cl	—C—(CH ₃) ₃	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅
XXV	Br	—C—(CH ₃) ₃	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅
XXVI	Cl	—C ₂ H ₄ Cl	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅
XXVII	Br	—C ₂ H ₄ Cl	—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅



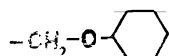
Wzór 1



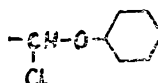
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5