



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

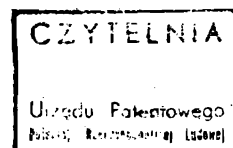
Int. Cl.³ C09B 62/08

Zgłoszono: 15.09.79 (P. 218355)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 11.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982



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

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Przemysłu Barwników "ORGANIKA—BORUTA",
Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania barwników reaktywnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania monoazowych barwników reaktywnych z grupy chlorotriazyny o ogólnym wzorze I, przeznaczonych do barwienia włókien celulozowych i zwierzęcych na trwałe kolory Oranżu i Szkarłatu. We wzorze ogólnym I, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą 1–4 atomów węgla X oznacza atom chloru, grupę aminową albo resztę aminoalkilosulfonową lub aminoarylosulfonową, Y oznacza atom wodoru, grupę hydroksylową bądź grupę sulfonową, a Z oznacza atom wodoru lub halogenu albo grupę metylową.

Znany jest np. z patentu brytyjskiego 785120 i patentu RFN 1924683 sposób wytwarzania barwników reaktywnych z grupy chlorotriazyny przez sprzęganie w obecności zasadowych środków neutralizujących związków dwuazoniowych kwasów aminorylosulfonowych ze związkami stanowiącymi produkt kondensacji kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego lub jego N-alkilopochodnych z równomolarną ilością chlorku cyjanuru i ewentualną dalszą kondensację utworzonego barwnika dwuchlorotriazynowego ze związkami aminowymi.

Wadą tego sposobu jest sprzęganie związku dwuazoniowego ze związkiem dwuchlorotriazynowym przy udziale zasadowych środków neutralizujących, gdyż powoduje to przebieg niepożądanych reakcji ubocznych, takich jak kondensacja wewnętrzna hydroliza atomów chloru związanych z pierścieniem cyjanurowym i rozkład soli dwuazoniowych co w efekcie obniża czystość utworzonego barwnika i wydajność procesu.

Inny znany np. z patentu francuskiego 1139795 i patentu polskiego 50299 sposób wytwarzania monoazowych barwników reaktywnych z grupy chlorotriazyny polega na kondensacji związku aminowego o ogólnym wzorze 2, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, Z oznacza atom wodoru lub halogenu, a pierścień benzenowy A zawiera dodatkowo inne podstawniki z wyjątkiem grupy hydroksylowej lub aminowej z równomolarną ilością chlorku cyjanuru w środowisku zbliżonym do obojętnego i ewentualnie dalszej kondensacji utworzonego barwnika dwuchlorotriazynowego ze związkiem aminowym.

Związek aminoazowy o ogólnym wzorze 2 otrzymuje się przez sprzęganie soli dwuazoniowej kwasu aminobenzenosulfonowego z kwasem 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowym lub jego N-acetylo- bądź N,N-acetylo-alkilo-pochodną w środowisku o odczynie zasadowym wyznaczonym dodatkiem soli alkalicznych i następnie deacetylację w przypadku użycia pochodnych acetylowych.

Wadą tego sposobu wytwarzania jest kondensacja związku aminoazowego z chlorkiem cyjanuru w środowisku prawie neutralnym, co wymaga dodatku zasadowych środków wiążących kwas i powoduje zwiększoną hydrolizę atomów chloru związanych z pierścieniem cyjanurowym oraz prowadzenia reakcji

sprzęgania do utworzenia związku aminoazowego w środowisku o odczynie zasadowym, gdyż w tych warunkach występuje zwiększony rozkład soli dwuazoniowych i zachodzi niepożądane sprzęganie w pozycję 8, których następstwem jest konieczność oczyszczania związku aminoazowego lub samego barwnika i spadek wydajności całego procesu.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że reakcja kondensacji związku aminoazowego o ogólnym wzorze 3, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą 1–4 atomów węgla, Y oznacza atom wodoru lub grupę hydroksylową bądź alkoksylową albo grupę sulfonową, a Z oznacza atom wodoru lub halogenu albo grupę metylową z chlorkiem cyjanuru przebiega do końca z wysoką wydajnością bez udziału zasadowych środków wiążących wydzielający się chlorowodór, chociaż w innych przypadkach w tych warunkach szybkość reakcji wydawnie maleje.

Stwierdzono również nieoczekiwanie, że sprzęganie związku dwuazoniowego kwasu aminobenzenosulfonowego o ogólnym wzorze 4, w którym Y i Z mają wyżej podane znaczenie do utworzenia związku aminoazowego o ogólnym wzorze 3, można przeprowadzić w środowisku o odczynie neutralnym kiedy użyje się kwas N-acetylo-2-amino-5-naftolo-7-sulfonowy lub jego N-alkilopochodną pozostający w mieszaninie po acetylacji, którą uprzednio poddano działaniu słabych alkaliów w 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 wyodrębnienia barwnika w postaci proszku.

Sposób wytwarzania monoazowych barwników reaktywnych z grupy chlorotriazyny o ogólnym wzorze 1 według wynalazku pozwala na wydajne ograniczenie lub wyeliminowanie wszystkich tych niekorzystnych zjawisk jakie występują w znanych sposobach omawianych uprzednio i dodatkowo umożliwia bezpośrednie suszenie 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 sodową do pH 8 i ogrzewa prawie do wrzenia, hydrolizując tym samym nadmiar bezwodnika i ewentualne związki chelatowe. Do powstałego roztworu acetylo-związku po jego oziębieniu wprowadza się związek dwuazoniowy kwasu aminobenzenosulfonowego o ogólnym wzorze 4 i przeprowadza sprzęganie utrzymując neutralny odczyn środowiska dodatkiem węglanu sodowego w końcowej fazie reakcji. 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 wydzielą 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 reakcyjną zobojętnia się roztworem węglanu sodowego, filtruje od ewentualnych zanieczyszczeń i po dodaniu środków stabilizujących suszy się w suszarni rozpyłowej dla otrzymania proszku barwnika dwuchlorotriazynowego lub barwnik dwuchlorotriazynowy 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 monochlorotriazynowego, 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 monoazowy barwnik reaktywny.

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

Przykład I. 47,8 części kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego rozpuszcza się w 500 częściach wody z dodatkiem wodorotlenku sodowego dla uzyskania obojętnego odczynu roztworu. Otrzymany roztwór zadaje się 40 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 34,6 części kwasu 1-aminobenzeno-2-sulfonowego w mieszaninie 400 części wody, 36 części kwasu solnego i 14,0 części azotynu sodowego w temperaturze 0–2°C. Powstałą zawiesinę wprowadza się do uprzednio przygotowanego roztworu kwasu N-acetylo-2-amino-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 32 części wodorotlenku sodowego i ogrzewa 2 godz. w temperaturze 95–100°C aż do zakończenia deacetylacji. Powstały roztwór oziębia się do temperatury 60°C, neutralizuje kwasem solnym, wysala chlorkiem sodowym w ilości 250 części/1 litr mieszając pozostawia do oziębienia. Wydzielony związek aminoazowy oddziela się przez filtrację, zawiesza w 330 częściach wody i wprowadza do zawiesiny 30 części chlorku cyjanuru w 250 częściach mieszaniny wody z lodem z dodatkiem 0,2 części soli sodowej sulfoobursztynianu dwutyloheksylowego (zwilżacz SBO). Całość miesza się w temperaturze 0–5°C aż do zakończenia

kondensacji, co stwierdza się chromatograficznie. Mieszaninę reakcyjną zobojętnia się roztworem węgla sodowego, stabilizuje dodatkiem mieszaniny fosforanów jedno — i dwusodowego, filtruje od części nierozpuszczalnych i suszy na suszarni rozpyłowej.

Otrzymuje się 100 części proszku fabrykacyjnego oranżowego barwnika dwuchlorotriazynowego o dobrych własnościach kolorystycznych.

Przykład II. Postępując w sposób opisany w przykładzie I, otrzymany po filtracji roztwór barwnika dwuchlorotriazynowego nie poddaje się suszeniu, lecz wysala chlorkiem sodowym w ilości 100 części/1 litr. Wydzielony barwnik dwuchlorotriazynowy odfiltrowuje się, pastę rozprowadza w wodzie, dodaje 26 części kwasu 1-aminobenzeno-3-sulfonowego w postaci wodnego roztworu jego soli sodowej, podgrzewa do temperatury 45–50°C i miesza aż do zakończenia kondensacji, utrzymując obojętny odczyn środowiska przez stopniowy dodatek roztworu węgla sodowego. Mieszaninę reakcyjną stabilizuje się dodatkiem fosforanów jedno i dwusodowego i suszy na suszarni rozpyłowej.

Otrzymuje się 110 części proszku fabrykacyjnego monochlorotriazynowego oranżowego barwnika reaktywnego o wymienionych własnościach aplikacyjno-użytkowych.

Przykład III. Postępuje się sposobem opisany w przykładzie I, zastępując kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy równoważną ilością kwasu 1-amino-4-metoksybenzeno-2-sulfonowego.

Otrzymuje się 100 części dwuchlorotriazynowego szkarłatu reaktywnego o dobrych trwałościach użytkowych.

Przykład IV. Postępuje się sposobem opisany w przykładzie II, zastępując kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy równoważną ilością kwasu 1-amino-4-metoksybenzeno-2-sulfonowego.

Otrzymuje się 110 części monochlorotriazynowego Szkarłatu reaktywnego szczególnie przydatnego do wyciągowych metod barwienia.

Przykład V. Postępuje się sposobem opisany w przykładzie I, zastępuje się kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy równoważną ilością kwasu 2-aminotolueno-3,5-dwusulfonowego, po czym otrzymany roztwór barwnika dwuchlorotriazynowego nie poddaje się suszeniu, lecz dodaje się 50 części amoniakalnej i przeprowadza w znany sposób drugą kondensację do utworzenia barwnika monochlorotriazynowego. Powstały barwnik wysala się z roztworu i oddziela przez filtrację, po czym pastę barwnika poddaje się suszeniu.

Otrzymuje się 100 części proszku fabrykacyjnego monochlorotriazynowego Oranżu reaktywnego, o żółtym odcieniu i dobrych własnościach kolorystyczno-aplikacyjnych.

Przykład VI. Postępuje się sposobem opisany w przykładzie I, zastępując kwas 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowy równoważną ilością kwasu N-metylo-2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego.

Otrzymuje się 100 części proszku fabrykacyjnego dwuchlorotriazynowego oranżu reaktywnego o dobrych własnościach barwiących.

Przykład VII. Postępuje się sposobem opisany w przykładzie II, zastępując kwas 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowy równoważną ilością kwasu N-metylo-2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego.

Otrzymuje się 110 części proszku fabrykacyjnego monochlorotriazynowego oranżu reaktywnego o wymienionych własnościach aplikacyjno-użytkowych i kolorystycznych.

Przykład VIII. Postępuje się sposobem opisany w przykładzie I, zastępując kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy równoważną ilością kwasu 1-amino-4-metoksybenzeno-3-sulfonowego.

Otrzymuje się 105 części dwuchlorotriazynowego szkarłatu reaktywnego o dobrych własnościach kolorystyczno-aplikacyjnych.

Przykład IX. Postępuje się sposobem opisany w przykładzie II, zastępując kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy równoważną ilością kwasu 1-amino-4-metoksybenzeno-3-sulfonowego z tym, że otrzymany roztwór barwnika monochlorotriazynowego nie poddaje się suszeniu lecz wysala się chlorkiem sodowym w ilości 150 części/litr i barwnik oddziela się przez filtrację i pastę barwnika suszy w znany sposób.

Otrzymuje się 115 części proszku fabrykacyjnego dwuchlorotriazynowego szkarłatu reaktywnego o dobrych własnościach farbiarskich i użytkowych.

Przykład X. Postępuje się sposobem opisany w przykładzie IV, zastępując kwas 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowy równoważną ilością kwasu N-metylo-2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego.

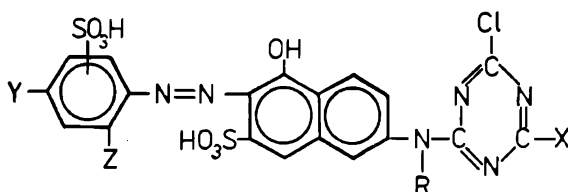
Otrzymuje się 108 części proszku fabrykacyjnego monochlorotriazynowego Szkarłatu reaktywnego o znakomitych własnościach kolorystycznych i aplikacyjno-użytkowych.

Zastrzeżenia patentowe

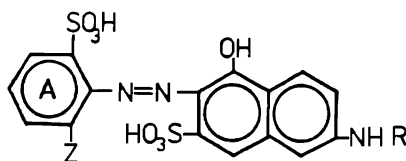
1. Sposób wytwarzania barwników reaktywnych o ogólnym wzorze I, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą 1–4 atomów węgla, X oznacza atom chloru, grupę aminową albo resztę aminoalkilosulfonową lub aminoarylosulfonową, Y oznacza atom wodoru, grupę hydroksylową lub alkoksylową bądź grupę sulfonową, a Z oznacza atom wodoru lub halogenu albo grupę metylową na drodze

sprzęgania związków dwuazoniowych kwasów aminobenzenosulfonowych o ogólnym wzorze 4, w którym Y i Z mają wyżej podane znaczenie z kwasem N-acetylo-2-amino-5-naftolo-7-sulfonowym lub jego N-alkilopochodną do utworzenia po deacetylacji Związku aminoazowego o ogólnym wzorze 3, w którym symbole R, Y i Z mają 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 N-acetylo-2-amino-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 aminowego z chlorkiem cyjanuru przeprowadza się w środowisku o odczynie kwaśnym nie stosując w czasie kondensacji zasadowych środków wiążących chlorowodór.

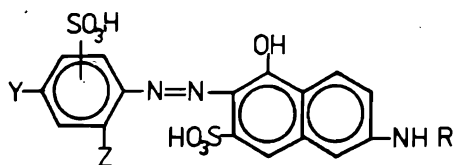
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utworzony barwnik wyodrębnia się w postaci suchego proszku przez bezpośrednie suszenie mieszaniny poreakcyjnej na suszarni rozpyłowej po uprzednim dodaniu środków stabilizujących.



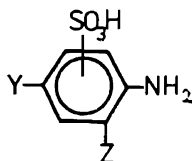
WZÓR 1.



WZÓR 2.



WZÓR 3.



WZÓR 4.