

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62 943

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22 a, 62/46

Zgłoszono: 07.VIII.1967 (P 122 089)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 09 b, 62/46

Opublikowano: 5.VII.1971

UKD

Twórca wynalazku: Stanisław Stefaniak

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy, Bydgoszcz
(Polska)

Sposób wytwarzania barwników zawieszinowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zawieszinowych barwników azowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę arylową lub barwnika azowego zawierającego ewentualnie podstawniki pierwszo- lub drugorzędowe jak grupy alkilowe, alkoksylowe, aminowe pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe, wodorotlenowe, alkilosulfonylowe, sulfoaminowe, atomy chlorowca, B oznacza resztę typu aromatycznego lub heterocyklicznego pierwszo- lub drugorzędowe jak grupy alkilowe, alkoksylowe, wodorotlenowe, aminowe — pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe, atomy chlorowca, X oznacza atom chlorowca, n zaś liczbę 1 lub 2.

Wymienione barwniki znane są z opisu patentowego NRD nr 49332 oraz z opisu patentowego nr 55849. Opisany w tych publikacjach sposób otrzymywania polega na dwuazowaniu i sprzęganiu komponentów, z których przynajmniej jeden zawiera grupę β -chlorowcowinylosulfonylową, względnie przez alkaliczną obróbkę barwników zawierających grupy β , β -dwuchlorowcoetylosulfonylowe.

Niedogodnością tych sposobów jest stosowanie półproduktów z grupami β -chlorowcowinylosulfonylowymi, których wytwarzanie jest bardziej uciążliwe i mniej wydajne w porównaniu z półproduktami zawierającymi grupy β , β -dwuchlorowcoetylosulfonylowe. Również stabilność grupy β -chlorowcowinylosulfonylowej w środowisku alkalicznym jest mniejsza niż grup β , β -dwuchlorow-

2

coetylosulfonylowych, co ogranicza zakres ich stosowania w syntezie barwników. Inną niedogodnością jest to, że w przypadku alkalicznej obróbki barwników z grupami β , β -dwuchlorowcoetylosulfonylowymi, proces należy prowadzić dwuetapowo, przy czym pierwszy etap sprzęgania przebiega w środowisku bliskim $\text{pH} = 7$, co komplikuje i przedłuża cały proces wytwarzania barwnika.

Według wynalazku barwniki zawieszinowe o budowie wyrażonej wzorem 1 otrzymuje się przez dwuazowanie składników czynnych o wzorze 2, w którym A, x i n mają znaczenie wyżej podane i sprzęganie ze składnikami biernymi o budowie wyrażonej wzorem 3, w którym x i n mają znaczenie wyżej podane, natomiast B₁ oznacza składnik bierny typu aromatycznego lub heterocyklicznego podstawiony grupami pierwszo- lub drugorzędowymi jak na przykład grupy alkilowe, alkoksylowe, aminowe pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe, wodorotlenowe, alkilosulfonylowe, sulfoaminowe, atomy chlorowca przy czym przynajmniej jeden ze składników zawiera jedną lub dwie grupy β , β -dwuchlorowcoetylosulfonylowe, które przekształca się w grupy chlorowcowinylosulfonylowe jednoetapowo w wodnym środowisku alkalicznym o wartości pH większej niż 8. Jako alkalia stosuje się wodorotlenki i węglany metali alkalicznych lub wodne roztwory amoniaku. Stosowanie innych środków alkalicznych jak fosforany trójasadowe

lub mieszające się z wodą zasady organiczne nie jest uzasadnione ze względów technologicznych.

Proces wytwarzania według wynalazku umożliwia równoczesne przeprowadzenie procesu sprzęgania jak i przejście z grupy β , β -dwuchloroetylosulfonowych w grupę β -chlorowinylosulfonową na skutek oderwania się cząsteczki chlorowodoru, co uzyskuje się przez zastosowanie odpowiedniego środowiska reakcji. W przypadku składników szybko sprzęgających się proces przebiega najwłaściwiej w środowisku wodorotlenków metali alkalicznych przy pH w granicy 9—12 lub wyższych w zależności od temperatury sprzęgania, natomiast w przypadku związków wolno sprzęgających się, proces można prowadzić w środowisku wodnych roztworów węglanów lub amoniaku przy pH w granicach 8—10. Stosowanie środowiska sprzęgania poniżej wartości pH = 8 nie jest wskazane, ponieważ powoduje przedłużenie procesu. Barwniki te, standaryzowane znanymi sposobami, mogą być użyte do barwienia włókien poliestrowych, poliamidowych, poliakrylonitrylowych i octanowych. Wybarwienia charakteryzują się wysokimi trwałościami na sublimację.

Przykład I. 29,05 g (0,1 mola) chlorowodoru β , β -dwuchloroetylo-3-aminofenylosulfonu rozpuszcza się w 400 ml ciepłej wody, następnie wprowadza się 15 g stężonego kwasu solnego o gęstości $d = 1,19$. Po ochłodzeniu lodem do temperatury około 5°C wprowadza się 6,9 g azotynu sodu, który uprzednio rozpuszczono w 40 ml wody.

Po zakończeniu dwuazowania, które określa się znanymi sposobami, dwuazozwiązek wprowadza się do 18 g 1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolonu rozpuszczonego w 300 ml wody oraz 5 g ługu sodowego, utrzymując temperaturę około 11°C a środowisko reakcji na poziomie wartości pH = 9,5—10, co uzyskuje się przez systematyczne wprowadzanie wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Po zakończeniu sprzęgania, które należy prowadzić około 3 godzin, środowisko reakcji ustala się na wartość pH = 7—7,3 za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego. Po odfiltrowaniu otrzymaną pastę standaryzuje się znanymi sposobami w postaci pasty lub proszku.

Wydałość procesu wynosi ponad 95% teoretycznej. Otrzymany na tej drodze barwnik o budowie wyrażonej wzorem 4 barwi włókno poliamidowe i poliestrowe na zielonkawo-żółty kolor. Uzyskane przy jego zastosowaniu wybarwienia charakteryzują się wysokimi trwałościami na obróbki mokre, światło i sublimację. Barwnik o podobnym odcieniu i własnościach uzyskać można stosując zamiast β , β -dwuchloroetylo-3-aminofenylosulfonu następujące związki: β , β -dwuchloroetylo-3-amino-4-metylofenylosulfon, β , β -dwuchloroetylo-3-amino-4-metoksyfenylosulfon, β , β -dwuchloroetylo-3-amino-4-chlorofenylosulfon. Zastosowanie zamiast β , β -dwuchloroetylo-3-aminofenylosulfonu jego mieszaniny w stosunku 1:1 z β -chlorowinylo-3-aminofenylosulfonu pozwala na obniżenie wartości pH sprzęgania do wielkości 8,5—9.

Przykład II. 32,05 g chlorowodoru β , β -dwuchloroetylo-3-amino-4-metoksyfenylosulfonu

rozpuszcza się w 400 ml ciepłej wody, następnie wprowadza się 15 g kwasu solnego o gęstości $d = 1,19$, chłodzi lodem do temperatury około 0°C i dwuazuje przez wprowadzenie 6,9 g azotynu sodu rozpuszczonego w 40 ml wody. Otrzymany dwuazozwiązek wprowadza się do 16,1 g 2,4-dwuhydroksychinolini, którą uprzednio rozpuszcza się w 300 ml wody i 10 g ługu sodowego.

Temperaturę sprzęgania utrzymuje się około 7°C , a środowisko reakcji ustala się przez wprowadzenie wodnego roztworu węglanu sodowego na wartość pH = 9—10. Sprzęgania prowadzi się w ciągu około 4,5 godziny. Otrzymany barwnik o wzorze 5 po cofnięciu wartości pH do wielkości 7—7,5 za pomocą kwasu solnego wydziela się i filtruje. Standaryzację otrzymanej pasty lub mikroproszku przeprowadza się znanymi sposobami. Otrzymany barwnik zawieszinowy daje na włóknie poliamidowym i poliestrowym czyste zielonkawo-żółte wybarwienie, które jest trwałe na obróbki mokre, światło i sublimację. Podobnie wybarwienia uzyskuje się przy barwieniu włókien poliakrylonitrylowych i octanowych. Barwniki o podobnych własnościach otrzymuje się również jeżeli w miejsce β , β -dwuchloroetylo-3-amino-4-metoksyfenylosulfonu zastosuje się β , β -dwuchloroetylo-3-amino-4-chlorofenylosulfon, β , β -dwuchloroetylo-3-aminofenylosulfon lub β , β -dwuchloroetylo-3-amino-4-metylofenylosulfon.

Przykład III. 0,1 mola barwnika monoazowego przedstawionego wzorem 6 rozprowadza się w 1200 ml wody, dodaje 100 ml kwasu solnego o gęstości $d = 1,19$ i miesza w ciągu około 1 godziny. Następnie temperaturę za pomocą lodu ustala się na poziomie około 9°C i wprowadza w ciągu 30 minut 6,9 g azotynu sodu rozpuszczonego w 40 ml wody. Po zakończeniu dwuazowania, co następuje po 2—3 godzinach otrzymany dwuazozwiązek filtruje się i dodaje do roztworu zawierającego 16 g 1-fenylo-3-metylo-5-pirazolonu, 5 g wodorotlenku sodu i 400 ml wody. Temperatura sprzęgania utrzymuje się około 12°C . Środowisko reakcji reguluje się przez wprowadzenie wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, tak aby wartość pH utrzymywała się w granicy 9—10. Po zakończeniu sprzęgania, które należy prowadzić około 5 godzin, środowisko reakcji za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego ustala się na wartość pH = 7—7,5.

Otrzymany barwnik o wzorze 7 odfiltruje się i wykańcza znanymi sposobami. Barwnik o wzorze 7 w postaci pasty lub mikroproszku barwi włókna poliestrowe, poliamidowe na kolor żółtawo-żółty. Wybarwienia charakteryzują się wysokimi trwałościami na obróbki mokre, światło i sublimację. Barwnik o podobnych własnościach otrzymać można stosując w miejsce 1-fenylo-3-metylo-5-pirazolonu, 1- $\frac{1}{4}$ -sulfonoamidofenylo-3-metylo-5-pirazolonu, lub inne pochodne pirazolonu zawierające w reszcie fenylowej grupy alkilowe, atomy chlorowca oraz grupy sulfonoaminowe w innych położeniach.

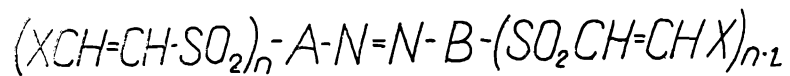
Przykład IV. 0,1 mola barwnika monoazowego o wzorze 8 dwuazuje się analogicznie jak w

przykładzie III i sprzęga z 0,105 mola 2,4-dwuhydroksychinoliny, którą uprzednio rozpuszczono w 0,225 mola wodorotlenku potasu oraz 400 ml wody. Temperatura sprzęgania utrzymuje się około 12°C, wartość pH=9—10, przez wprowadzenie wodnego roztworu wodorotlenku potasowego. Po zakończeniu sprzęgania, co trwa około 5—6 godzin, wartość pH środowiska reakcji ustala się 7, a otrzymany barwnik o wzorze 9 po odfiltrowaniu wykańcza się znanymi metodami. Wydajność wynosi ponad 95% teoretycznej. Barwi on włókno poliamidowe i poliestrowe na kolor złotawo-żółty. Wybarwienia wykazują wysokie trwałości na obróbki mokre, światło i sublimację. Barwniki o zbliżonych własnościach i odcieniu otrzymuje się jeżeli w miejsce barwnika monoazowego o wzorze 8 zastosować barwnik monoazowy o wzorze 10, 11 lub 12.

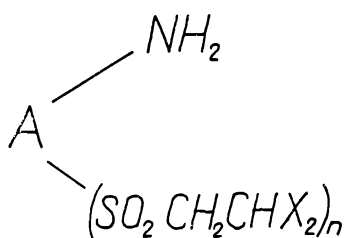
Przykład V. Barwnik monoazowy o wzorze 13 dwuazuje się i sprzęga z 1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolanem w analogicznych warunkach jak w przykładzie III. Otrzymany barwnik o budowie przedstawionej wzorem 14 barwi włókno poliamidowe i poliestrowe na kolor czerwono-brunatny. Wybarwienia wykazują wysoką trwałość na obróbkę mokrą, światło i sublimację. Barwnik o zbliżonym odcieniu otrzymać można jeżeli w miejsce 1-N-metylo-4-hydroksy-2-chinolonu zastosować 2,4-dwuhydroksychinolinę. Stosując natomiast w miejsce barwnika o budowie 13 barwniki monoazowe o wzorze 9, 10, 11, otrzymać można barwniki o podobnych własnościach różniące się między sobą jedynie odcieniem.

Zastrzeżenie patentowe

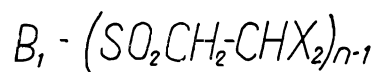
1. Sposób wytwarzania barwników zawieszonych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę arylową lub barwnika azowego zawierającego ewentualnie podstawniki pierwszo- lub drugorzędowe jak grupy alkilowe, alkoksyłowe, aminowe pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe, wodorotlenowe, alkilosulfonyłowe, sulfoaminowe, atomy chlorowca, B oznacza resztę typu aromatycznego lub heterocyklicznego zawierającą podstawniki pierwszo- lub drugorzędowe takie, jak grupy alkilowe, alkoksyłowe, wodorotlenowe, aminowe pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe, atomy chlorowca, X oznacza atom chlorowca, n zaś liczbę 1 lub 2, polegający na dwuazowaniu składnika czynnego o wzorze ogólnym 2, w którym A, X i n mają wyżej podane znaczenie i sprzęganiu go ze składnikiem biernym o wzorze ogólnym 3, w którym X, n mają wyżej podane znaczenie, natomiast B₁ oznacza składnik bierny typu aromatycznego lub heterocyklicznego podstawiony grupami pierwszo- lub drugorzędowymi, takimi jak grupy alkilowe, alkoksyłowe, aminowe pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe, wodorotlenowe, alkilosulfonyłowe, sulfoaminowe, atomy chlorowca przy czym przynajmniej jeden ze składników zawiera jedną lub dwie grupy β, β-dwuchlorowcoetylosulfonyłowe, oraz na przekształcaniu grup β, β-dwuchlorowcoetylosulfonyłowych przez obróbkę alkaliczną w grupy β-chlorowcowinylosulfonyłowe **znamienny tym, że** proces prowadzi się jednoetapowo przez sprzęganie wymienionych składników w wodnym środowisku alkalicznym o wartości pH większej niż 8.



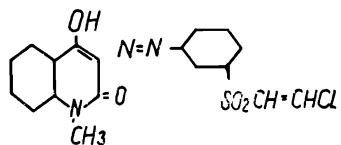
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4