

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

108 767

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

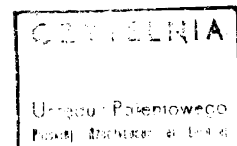
Zgłoszono: 14.12.77 (P. 203016)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 29.01.79

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1980

Int. Cl.⁸. C09B 62/00



Twórcy wynalazku: Stanisław Stefaniak, Romuald Klimaszewski,
Krystyna Straka, Elżbieta Stefaniak

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

Sposób wytwarzania monoazowych miedziowanych barwników reaktywnych

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych miedziowanych monoazowych barwników reaktywnych o wzorze ogólnym 1, w którym: X oznacza atom tlenu lub NH, Y oznacza grupę $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ lub $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$, R oznacza resztę naftalenową, która w pozycji orto do grupy azowej zawiera podstawnik X oraz grupy sulfonowe w ilości od 1 do 3 lub grupę wodorotlenową względnie N-podstawioną grupę aminową. Barwnik stosuje się do barwienia w obecności alkaliów, włókna z naturalnej i regenerowanej celulozy z utworzeniem wiązania kowalencyjnego, jak również do barwienia włókna proteinowego i poliamidowego.

Sposobem według wynalazku, barwniki te otrzymuje się działając solami miedzi na barwniki monoazowe o wzorze 2, w którym: Y ma wyżej podane znaczenie, natomiast R_1 oznacza resztę naftalenową podstawioną grupami sulfonowymi w ilości od 1 do 3, która w pozycji orto do grupy azowej zawiera grupę aminową lub hydroksylową, a X_2 oznacza grupę OH lub alkoksylową, przy czym proces miedziowania prowadzi się w temperaturze od 0°C do 100°C przy wartości pH od 3 do 10.

Barwniki według wynalazku otrzymać można również działając solami miedzi w obecności utleniaczy jak np. H_2O_2 na monoazowe barwniki o wzorze 3, w którym: X_1 oznacza grupę wodorotlenową lub aminową Y i R mają wyżej podane znaczenie. Wydzielanie barwnika z mieszy poreakcyjnej prowadzi się znanymi sposobami.

Otrzymane sposobem według wynalazku monoazowe miedziowane barwniki reaktywne charakteryzują się wysoką aktywnością chemiczną; dobrą rozpuszczalnością w wodzie, oraz wysokimi trwałościami wybarwień na światło i czynniki mokre. Można je aplikować według wszystkich ważniejszych metod barwienia i druku stosowanych przy barwnikach reaktywnych. Szczególną przydatność wykazują do barwienia metodami ciągłymi i półciągłymi, oraz druku: dwufazowego i jednofazowego włókien z naturalnej i regenerowanej celulozy.

Przykład 1. 61,2 g barwnika monoazowego o wzorze 4 rozpuszcza się w 1200 ml wody w obecności NaOH, przy pH = 7–8, następnie dodaje kwas octowy do wartości pH = 4,5–5, 27,2 g krystalicznego octanu sodu i 25 g krystalicznego siarczanu miedzi, rozpuszczonego uprzednio w 100 ml oraz 10 ml dwumetyloformidu. Masę reakcyjną podgrzewa się wolno do temperatury $70-80^\circ\text{C}$ i utrzymuje w tej temperaturze przez 30

minut. Otrzymany barwnik wydziela się z masy poreakcyjnej przez wysolenie za pomocą chlorku sodu, użytym w ilości 10% w przeliczeniu na objętość. Po odfiltrowaniu i wysuszeniu w temperaturze 70–80°C, otrzymuje się 85 g ciemno-brunatnego proszku, który zawiera barwnik o wzorze 5. Barwi on włókna z naturalnej i regenerowanej celulozy w obecności NaHCO_3 na kolor fioletowy z czerwonym odcieniem. Wybarwienia charakteryzują się wysokimi trwałościami na światło i czynniki mokre.

Przykład II. 66,1 g barwnika monoazowego o wzorze 6 rozpuszcza się w obecności NH_4OH w 1000 ml wody, po czym wprowadza się 25 g krystalicznego siarczanu miedzi i wolno podgrzewa do 45–50°C utrzymując pH w granicy 8–8,5 przy pomocy wodnego roztworu NH_4OH . Po 30 minutowym ogrzewaniu, masę reakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia, wysala chlorkiem sodu w ilości 25% w przeliczeniu na objętość, filtruje i płucze otrzymaną pastę, najpierw 20% solanką zawierającą 1% NH_4OH a następnie obojętną 20% solanką do pH 7.

Po wysuszeniu w temperaturze 70–80°C otrzymuje się 70 g czerwono-brunatnego proszku, który zawiera jako podstawowy produkt barwnik o wzorze 7, który barwi włókna z naturalnej i regenerowanej celulozy w obecności NaHCO_3 na kolor bordowy. Wybarwienia charakteryzują się wysokimi trwałościami na światło i czynniki mokre.

Barwniki o analogicznej budowie można uzyskać prowadząc w identycznych warunkach miedziowanie barwnika o wzorze 8.

Przykład III. Prowadząc reakcję miedziowania analogicznie jak w przykładzie 1 przy zastosowaniu barwnika o wzorze 9 otrzymuje się barwnik o wzorze 10, który barwi w obecności NaHCO_3 włókna z naturalnej i regenerowanej celulozy na kolor fioletowy. Wybarwienia charakteryzują się wysokimi trwałościami na czynniki mokre i dobrymi trwałościami na światło.

Przykład IV. 53,6 g barwnika monoazowego o wzorze 11 rozpuszcza się w 800 ml wody w obecności NaOH przy pH 7–7,5, następnie wykwasza kwasem octowym do pH 5–5,5 i dodaje 30 g krystalicznego octanu sodu oraz 115 ml 1-molowego roztworu CuSO_4 , po czym ogrzewa się do temperatury 40–45°C i wolno wprowadza 200 ml 5% H_2O_2 utrzymując pH za pomocą NH_4OH na poziomie 5–5,5. Po 30 minutach mieszania, chłodzi się masę reakcyjną do temperatury otoczenia i wysala barwnik przy pomocy NaCl użytego w ilości 20% w przeliczeniu na objętość. Odfiltrowaną pastę, po przepłukaniu solanką, suszy się w temperaturze 60–70°C. Po wysuszeniu otrzymuje się około 80 g brunatnego proszku, zawierającego barwnik o wzorze 12. Barwi on w obecności NaHCO_3 włókna z naturalnej i regenerowanej celulozy na kolor rubinowy. Wybarwienia charakteryzują się wysokimi trwałościami na czynniki mokre i światło.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania monoazowych miedziowanych barwników reaktywnych o wzorze ogólnym 1, w którym: X oznacza atom tlenu lub NH, Y oznacza grupę $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ lub $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$, R oznacza resztę naftalenową, która w pozycji orto do grupy azowej zawiera podstawnik X podstawiony grupami sulfonowymi w ilości od 1 do 3, lub grupą wodorotlenową, wolną względnie N-podstawioną grupą aminową, z n a m i e n n y t y m, że na barwniki monoazowe o wzorze 2, w którym: X oznacza grupę wodorotlenową lub aminową, R_1 oznacza resztę naftalenową, podstawioną grupami sulfonowymi w ilości od 1 do 3, zawierającą w pozycji orto do grupy azowej, grupę aminową lub wodorotlenową, X_2 oznacza grupę wodorotlenową lub alkoksylową, działa się solami miedzi w temperaturze od 15 do 80°C, w zakresie pH od 3 do 10, po czym otrzymany barwnik wydziela się z masy poreakcyjnej znanymi sposobami.

2. Sposób wytwarzania monoazowych miedziowanych barwników reaktywnych o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza atom tlenu lub NH, Y oznacza grupę $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ lub $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$, R oznacza resztę naftalenową, która w pozycji orto do grupy azowej zawiera podstawnik X, podstawiony grupami sulfonowymi w ilości od 1 do 3, lub grupą wodorotlenową, wolną względnie N-podstawioną grupą aminową, z n a m i e n n y t y m, że na barwniki monoazowe o wzorze ogólnym 3, w którym: X_1 oznacza grupę wodorotlenową lub aminową, R_1 oznacza resztę naftalenową podstawioną grupami sulfonowymi w ilości od 1 do 3, zawierającą w pozycji orto do grupy azowej grupę aminową lub wodorotlenową, Y ma znaczenie podane wyżej, działa się solami miedzi w obecności wody utlenionej w temp. od 15 do 50°C i przy pH w zakresie od 3 do 9, przy czym otrzymany barwnik wydziela się z masy poreakcyjnej znanymi sposobami.

