

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

118 353

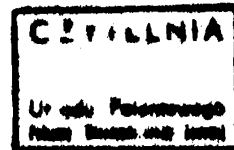
Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 16.01.79 (P. 212853)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 11.08.80

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1983



Int. Cl.³
C09B 62/026

Twórcy wynalazku: Jerzy Granosik, Andrzej Drabik-Drabicki, Maria Miśkiewicz,
Krzysztof Kopeć

Uprawniony z patentu: Zakłady Przemysłu Barwników „ORGANIKA-BORUTA”,
Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania reaktywnych czerwieni azowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania reaktywnych czerwieni azowych przedstawionych wzorem ogólnym 1, w którym X oznacza atom chloru lub resztę kwasu sulfanilowego lub metanilowego.

Znany jest za patentu brytyjskiego nr 836248 sposób wytwarzania reaktywnych dwuchlorotriazynowych czerwieni azowych, który polega na dwuazowaniu kwasu 2-naftylo-amino-1- sulfonowego i sprzęganiu w środowisku alkalicznym z solą dwusodową kwasu 1-amino-8-naftolo- 3,6-dwusulfonowego. Otrzymany barwnik aminoazowy wydziela się ze środowiska reakcji i ewentualnie oczyszcza, a następnie kondensuje z chlorkiem cyjanuru. Powstały barwnik dwuchlorotriazynowy wytrąca się z roztworu chlorkiem sodowym, stabilizuje i suszy.

Wadą znanego sposobu wytwarzania reaktywnych czerwieni azowych jest powstawanie podczas otrzymywania barwnika aminoazowego dużej ilości ubocznych produktów reakcji sprzęgania, które powodują obniżenie wydajności końcowej i zanieczyszczenie produktu głównego. Proponowane usuwanie produktów ubocznych przez ewentualne oczyszczanie barwnika aminoazowego jest dodatkową i kłopotliwą operacją powodującą przedłużenie cyklu produkcyjnego i przyczyniającą się do dalszego obniżenia wydajności.

Usuwanie zanieczyszczeń zawartych w barwniku aminoazowym można także osiągnąć, w drugim etapie syntezy przez zmniejszenie stopnia wysolenia barwnika dwuchlorotriazynowego, ale działanie to prowadzi również do obniżenia wydajności procesu.

Alkaliczne środowisko podczas sprzęgania sprzyja rozkładowi związku dwuazoniowego kwasu 2-naftylo-amino-1-sulfonowego i powoduje obniżenie wydajności reakcji. Związek dwuazoniowy kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego jest mało aktywny w reakcjach sprzęgania i wymaga alkalicznego środowiska podczas prowadzenia procesu. Mała aktywność związku dwuazoniowego kwasu 2-naftylo-amino-1- sulfonowego może być potwierdzona niską wydajnością sprzęgania w środowisku obojętnym z kwasem 1-acetyloamino-8- naftolo-3,6-dwusulfonowym o wzorze 2.

Właściwość ta różni związek dwuazoniowy kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego od związków dwuazoniowych o podobnej budowie, na przykład kwasu 2-naftylo-amino-1,5- dwusulfonowego, który bardzo łatwo i z wysoką wydajnością sprzęga z kwasem 1-acyloamino- 8-naftolo-3,6-dwusulfonowym o wzorze 2 w identycznych warunkach prowadzenia procesu.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że mało aktywny związek dwuazoniowy kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego, który w reakcjach sprzęgania zwykle wymaga środowiska alkalicznego, łatwo sprzęga z kwasem 1-acetyloamino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym w środowisku bliskim obojętnego.

Sposóbem według wynalazku wytwarza się barwniki o wzorze 1, w którym X oznacza atom chloru lub resztę kwasu sulfanilowego lub metanilowego przez dwuazowanie kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego i sprzęganie w środowisku bliskim obojętnego z solą dwusodową kwasu 1-acetyloamino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego, a następnie hydrolizę grupy acetylowej w środowisku silnie zasadowym. Otrzymany barwnik aminoazowy poddaje się kondensacji pierwszorzędowej z chlorkiem cyjanuru.

Powstały barwnik dwuchlorotriazynowy wysala się solą warzonką, a następnie stabilizuje i suszy lub barwnik dwuchlorotriazynowy poddaje się drugorzędowej kondensacji z kwasem sulfanilowym lub metanilowym, a otrzymany barwnik monochlorotriazynowy wysala się z roztworu solą warzonką i sączy, następnie stabilizuje i suszy. Łagodne warunki sprzęgania zapobiegają rozkładowi związku dwuazoniowego kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego i umożliwiają znaczne zwiększenie wydajności reakcji. Sprzęganie związku dwuazoniowego kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego z kwasem 1-acetyloamino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym w środowisku obojętnym wyklucza możliwość powstawania ubocznych produktów reakcji.

Otrzymany po hydrolizie grupy acetylowej barwnik aminoazowy odznacza się bardzo wysokim stopniem czystości, a wydajność procesu sprzęgania jest bardzo wysoka.

Sposób według wynalazku wyjaśniają nie ograniczając jego zakresu niżej podane przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. 23,4 części kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego rozpuszcza się w 350 częściach wody z dodatkiem wodorotlenku sodu do pH 7,5. Otrzymany roztwór przelewa się do mieszaniny 100 części wody, 200 części lodu i 30 części 30% kwasu solnego, a następnie dodaje się 7,35 części azotynu sodowego rozpuszczonego w 20 częściach wody. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 2–3 godzin w temperaturze 2–3°C i po zakończeniu dwuazowania sączy się. Pastę związku dwuazoniowego wprowadza się do 100 części wody z lodem i miesza w celu dobrego rozdrobnienia. Przyrządza się obojętny roztwór soli dwusodowej 36,1 części kwasu 1-acetyloamino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowego w 250 częściach wody. Do roztworu dodaje się 300 części lodu, a następnie wlewa stopniowo zawiesinę związku dwuazoniowego. Do połączonych składników wkrapla się 20% roztwór węgla sodowego do uzyskania pH 7–7,5 utrzymując temperaturę 8–10°C.

Po zakończeniu sprzęgania do zawiesiny barwnika acetyloaminoazowego dodaje się 12 części wodorotlenku sodowego i ogrzewa do temperatury 80–85°C, utrzymując tę temperaturę w ciągu 2,5–3 godzin do zakończenia hydrolizy. Po zakończeniu reakcji barwnik aminoazowy wysala się chlorkiem sodowym i zobojętnia 30% kwasem solnym. Po ochłodzeniu do temperatury 50–60°C zawiesinę barwnika sączy się. 60,6 części barwnika aminoazowego w postaci pasty 30–40% rozpuszcza się w 600 częściach wody o temperaturze 40–45°C, po czym dodaje się 150 części lodu w celu ochłodzenia do 15–20°C. Roztwór ten wkrapla się w ciągu 30 minut do zawiesiny 18,1 części chlorku cyjanuru w 450 częściach wody z lodem z dodatkiem części dwuizobutylo-naftalenosulfonianu sodowego i miesza się w ciągu 2–3 godz. w temperaturze 5–8°C do zakończenia kondensacji pierwszorzędowej. Zawiesinę barwnika dwuchlorotriazynowego zobojętnia się 20% roztworem węgla sodowego, wysala chlorkiem sodowym i sączy się. Pastę barwnika stabilizuje się mieszaniną ortofosforanów jednosodowego i dwusodowego oraz suszy w suszarni rozpyłowej lub próżniowej.

Wytwarzany barwnik daje na materiałach celulozowych wybarwienia czerwone o odcieniu niebieskim, trwałe na czynniki mokre i światło.

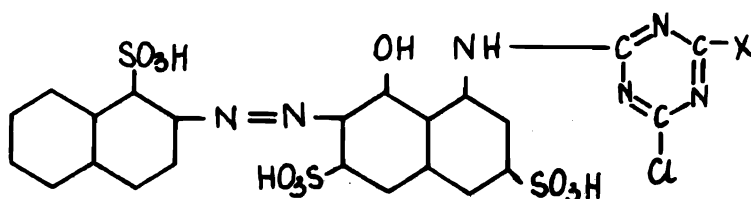
Przykład II. Przyrządza się zawiesinę 18,1 części chlorku cyjanuru w 450 częściach wody z lodem z dodatkiem 1 części dwuizobutylo-naftalenosulfonianu sodowego. 60,6 części barwnika aminowego otrzymanego analogicznie jak w przykładzie I przez sprzęganie związku dwuazoniowego kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego z kwasem 1-acetyloamino-8-naftolo-3,6-dwusulfonowym w środowisku bliskim obojętnego i następną hydrolizę grupy acetylowej rozpuszcza się w 750 częściach wody. Roztwór wkrapla się do zawiesiny chlorku cyjanuru i miesza w ciągu 2–3 godzin w temperaturze 5–8°C do zakończenia kondensacji pierwszorzędowej. Do zawiesiny wkrapla się 50 części 20% roztworu węgla sodowego do pH 4,5–5,0 i dodaje 19,5 części kwasu sulfanilowego.

Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się następnie do temperatury 40–45°C wkraplając 20% roztwór węgla sodowego do uzyskania odczynu obojętnego i zakończenia kondensacji drugorzędowej. Barwnik wytrąca się z roztworu przez wysolenie solą warzonką i sączy. Pastę barwnika stabilizuje się i suszy.

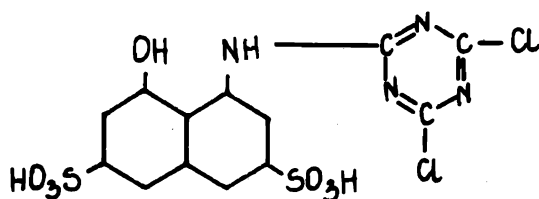
Wytworzony barwnik barwi włókno celulozowe na czerwony kolor o niebieskawym odcieniu, o wysokich odpornościach na światło i czynniki mokre.

Zastrzeżenie patentowe

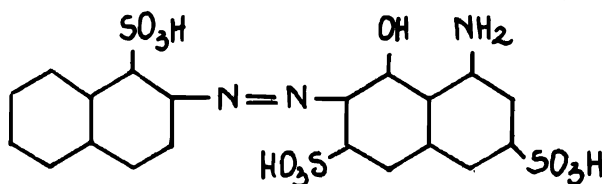
Sposób wytwarzania reaktywnych czerwieni azowych przedstawionych wzorem ogólnym 1, w którym x oznacza atom chloru lub resztę kwasu sulfanilowego lub metanilowego poprzez dwuazowanie kwasu 2-naftylo-amino-1- sulfonowego i sprzęganie z solą dwusodową kwasu 1-amino-8-naftolo- 3,6-dwusulfonowego oraz kondensację pierwszorzędową z chlorkiem cyjanuru, a następnie wydzielenie barwnika dwuchlorotriazynowego z roztworu, stabilizację i suszenie lub kondensację drugorzędową barwnika dwuchlorotriazynowego z kwasem sulfanilowym lub metanilowym i wydzielenie barwnika monochlorotriazynowego z roztworu, stabilizację i suszenie, z n a m i e n n y t y m, że kwas 2-naftyloamino-1- sulfonowy dwuazuje się i sprzęga z kwasem 1-acetylo-amino-8- naftolo-3,6-dwusulfonowym w środowisku bliskim obojętnego, a następnie hydrolizuje grupę acetylową w środowisku silnie zasadowym.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3