



Patent dodatkowy
do patentu nr 72 249

Zgłoszono: 01.09.76 (P. 192170)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.03.78

Opis patentowy opublikowano: 10.01.1980



Int. Cl.⁸
C09B 62/70

Twórcy wynalazku: Stanisław Stefaniak, Elżbieta Stefaniak, Ewa Lauer

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

Sposób wytwarzania barwników reaktywnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników reaktywnych o ogólnym wzorze 1 w którym A oznacza grupę reaktywną — $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CHCl}$ (β -chlorowinylosulfonylową) X oznacza atom wodoru lub metal alkaliczny, Z oznacza grupę alkilową, alkoksylową, atom chlorowca lub atom wodoru, Y oznacza grupę aminową lub hydroksylową.

Sposobem według patentu głównego nr 72249 barwniki reaktywne z grupami β -chlorowinylosulfonyłowymi otrzymuje się stosując jako półprodukty wyjściowe czynne amino lub hydroksypochodne szeregu benzenowego lub naftalenowego, zawierając grupy β,β -dwuchloroetylosulfonylowe. Grupy te w trakcie sprzęgania z czynnikami biernymi którymi są sulfopochodne typu aromatycznego lub heterocyklicznego, przeprowadza się w środowisku alkalicznym, w grupy β -chlorowinylosulfonylowe. Reakcja przebiega w obecności środków alkalicznych oraz metali alkalicznych przy pH 8—12 i w temperaturze 0—30°C.

Stwierdzono, że sposób ten może być wykorzystany również do syntezy barwników trisazowych z grupami β -chlorowinylosulfonyłowymi jeżeli w miejsce składnika biernego, sulfopochodnych typu aromatycznego i heterocyklicznego i składnika czynnego, amino i hydroksypochodnych szeregu benzenowego lub naftalenowego, stosuje się jako składniki czynne i bierne związki azowe które zawierają obok grup β,β -dwuchloroetylosulfony-

2

lowych grupy sulfonowe, aminowe i hydroksylowe.

Reakcja sprzęgania i przekształcania grup β,β -dwuchlorosulfonylowych na grupy β -chlorowinylosulfonylowe przebiega sposobem według patentu głównego nr 72249.

Sprzęganiu poddaje się zdwuazowane związki azowe o wzorze ogólnym 2 w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie ze związkami o wzorze ogólnym 3 w którym B oznacza grupę β,β -dwuchloroetylosulfonylową a pozostałe symbole mają podane wyżej znaczenie.

Związki monoazowe o budowie wyrażonej wzorem 2 otrzymuje się przez dwuazowanie amin aromatycznych o wzorze ogólnym 4 w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie i sprzęganie otrzymanych dwuazozwiązków ze składnikami biernymi o budowie wyrażonej wzorem 5 jak na przykład: kwas 1-naftyloamino-8-hydroksy-3,6-dwusulfonowy lub kwas 1-naftyloamino-8-hydroksy-4,6-dwusulfonowy, przy czym proces sprzęgania prowadzi się przy pH większym od 8.

Związki azowe o budowie wyrażonej wzorem 3 otrzymuje się przez dwuazowanie amin aromatycznych o wzorze ogólnym 4 i sprzęganie otrzymanych dwuazozwiązków ze składnikami biernymi o budowie wyrażonej wzorem 6 jak na przykład: kwas 1-naftyloamino-8-hydroksy-3,6-dwusulfonowy, kwas 1-naftyloamino-8-hydroksy-4,6-dwusul-

fonowy, kwas 1,8-dwuhydroksy-3,6-dwusulfonowy lub kwas 2-naftyloamino-5-hydroksy-7-sulfonowy, przy czym proces sprzęgania prowadzi się przy pH mniejszym od 7.

Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się wysokim stopniem związania z barwionym włóknem, wysoką rozpuszczalnością w wodzie oraz dużą wydajnością kolorystyczną. Można je stosować przy użyciu wszystkich ważniejszych metod aplikacji. Barwią one włókna celulozowe, proteinowe i poliamidowe z utworzeniem wiązania kowalencyjnego.

Przykład. 0,1 g mola związku azotowego o budowie wyrażonej wzorem 7 wprowadza się do 1000 ml wody, następnie wprowadza się 6,9 g azotynu sodowego rozpuszczonego uprzednio w 25 ml wody. Całość chłodzi się lodem do temperatury około 5°C po czym dwuazuje się wprowadzając 0,2 gramorównoważnika kwasu solnego lub siarkowego. Reakcję dwuazowania prowadzi się przez 3 godziny. Temperaturę winna podnosić się samoczynnie do temperatury około 15°C. Po zakończeniu reakcji dwuazowania, dwuazozwiązek filtruje się, pastę dwuazozwiązku wprowadza się do 1000 ml wody ochłodzonej lodem do temperatury około 15°C po czym wprowadza się całość do 0,1 g mola związku azowego o budowie wyrażonej wzorem 8, który uprzednio rozpuszczono w 1000 ml wody. Środowisko reakcji sprzęgania utrzymuje się w granicach pH 8—8,5 co uzyskuje się przez systematyczne dodawanie roztworu wodorotlenku sodowego. Temperatura w trakcie sprzęgania powinna podnosić się do temperatury pokojowej.

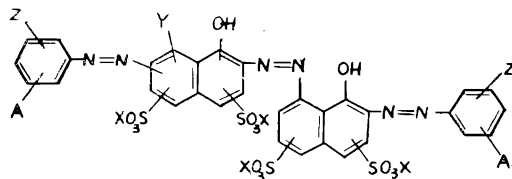
Po zakończeniu sprzęgania i skorygowaniu środowiska do znaczenia pH 7 za pomocą kwasu solnego, wylewa się barwnik, filtruje i suszy w tem-

peraturze około 70°C. Otrzymuje się 140 g proszku barwnika o budowie wyrażonej wzorem 9 który barwi włókna celulozowe w środowisku alkalicznym na kolor brunatny. Wybarwienia charakteryzują się dobrymi trwałościami na światło, wodę, pranie, pot i tarcie.

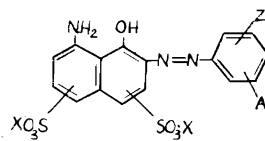
Barwniki o zbliżonym odcieniu można otrzymać w analogiczny sposób stosując w miejsce związku azowego 8, związki azowe o budowie: 11, 12, 13, 14 oraz stosując w miejsce związku azowego o budowie wyrażonej wzorem 7 związek azowy o budowie 10.

Zastrzeżenie patentowe

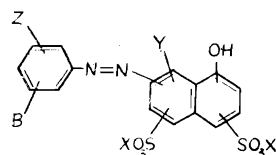
Sposób wytwarzania barwników reaktywnych o wzorze 1 w którym A oznacza grupę $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CHCl}$, X oznacza atom wodoru lub metal alkaliczny, Z oznacza grupę alkilową, alkoxyłową, atom chlorowca lub atom wodoru, Y oznacza grupę aminową lub hydroksyłową, polegający na sprzęganiu sulfopochodnych typu aromatycznego i heterocyklicznego z dwuazozwiązkami aromatycznymi zawierającymi grupy β,β -dwuchloroetylosulfonyłowe, które to grupy podczas jednostopniowego sprzęgania w środowisku alkalicznym, przy pH 8—12 i w temperaturze od 0 do 30°C, przekształca się w grupy β -dwuchlorowinylosulfonyłowe według patentu głównego nr 72249, **znamienny tym**, że jako półprodukty wyjściowe do procesu sprzęgania stosuje się związki azowe o ogólnym wzorze 2 w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, oraz związki o wzorze 3 w którym symbol B oznacza grupę β,β -dwuchloroetylosulfonyłową a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie.



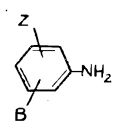
Wzdr 1.



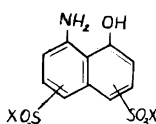
Wzdr 2



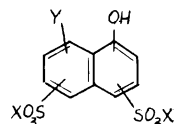
Wzdr 3



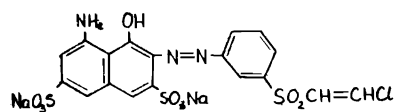
Wzdr 4



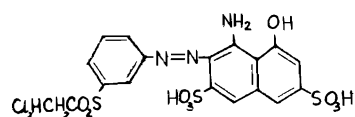
Wzdr 5



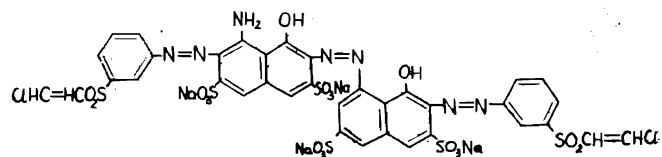
Wzdr 6



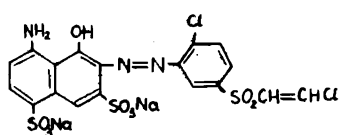
Wzdr 7



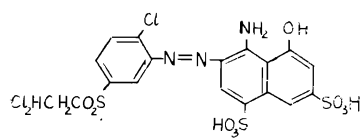
Wzdr 8



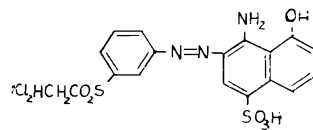
Wzdr 9



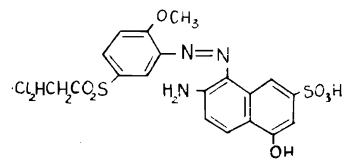
Wzdr 10



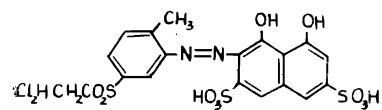
Wzór 11



Wzór 12



Wzór 13



Wzór 14