



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C09B 62/08

Zgłoszono: 21.05.80 (P. 224467)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.81

Opis patentowy opublikowano:



Twórcy wynalazku: Jerzy Granosik, Wiktoria Byczyńska, Zygmunt Korzecki
Jan Zimnicki, Eugeniusz Klusek, Mirosław Koeppe

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

Sposób wytwarzania monoazowych barwników reaktywnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania monoazowych barwników reaktywnych z grupy chlorotriazyny o ogólnym wzorze 1 przeznaczonych do barwienia włókien celulozowych i zwierzęcych na trwałe kolory oranżu.

We wzorze ogólnym 1, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą 1–4 atomów węgla, X oznacza atom chloru, grupę aminową lub resztę aminoalkilosulfonową bądź aminoarylosulfonową, a Y oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę metylową lub metyloksylową.

Znany jest z francuskiego opisu patentowego nr 1 139 795 i brytyjskiego opisu patentowego nr 849772 sposób wytwarzania monoazowych barwników reaktywnych z grupy chlorotriazyny na drodze kondensacji związku aminowego o ogólnym wzorze 2, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca a pierścień benzenowy A zawiera dodatkowo inne podstawniki z wyjątkiem grupy aminowej i hydroksylowej z równomolarną ilością chlorku cyjanuru w środowisku obojętnym i ewentualnie dalszej kondensacji utworzonego barwnika dwuchlorotriazynowego ze związkiem aminowym.

Związek aminowy o ogólnym wzorze 2 otrzymuje się przez sprzęganie soli dwuazoniowej kwasu aminobenzenosulfonowego z kwasem 2-amino- naftolo- 7-sulfonowym lub jego N-acetylo bądź N,N-acetyloalkilopochodną w środowisku o odczynie zasadowym uzyskanym przez dodatek alkaliów i następnie deacetylacją w przypadku użycia pochodnych acetylowych.

Wadą tego sposobu wytwarzania monoazowych barwników reaktywnych jest kondensacja związku aminoazowego z chlorkiem cyjanuru w środowisku obojętnym, co wymaga użycia środków wiążących kwas i powoduje zwiększoną hydrolizę atomów chloru związanych z pierścieniem cyjanurowym oraz prowadzenie reakcji sprzęgania do utworzenia związku aminoazowego w środowisku 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 w konsekwencji spadek wydajności procesu.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że reakcję kondensacji związku aminowego o ogólnym wzorze 3, w którym symbole R i Y mają uprzednio podane znaczenie z chlorkiem cyjanuru, przebiega do końca z wysoką wydajnością bez udziału środków wiążących wydzielający się chlorowódz. Stwierdzono również nieoczekiwanie, że sprzęganie związku dwuazoniowego kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego i niektórych jego pochodnych z kwasem 2-acetyloamino-5-naftolo-7-sulfonowym i jego N-alkilopochodną do utworzenia związku aminoazowego o ogólnym wzorze 3, korzystnie jest przeprowadzać w środowisku kwaśnym bez wydzielania acetylozwiązku z mieszaniny poacetylowej. Stwierdzono także, że w wyżej podanych warun-

kach otrzymuje się wysoką koncentrację czystego barwnika w mieszaninie poreakcyjnej co pozwala na bezpośrednie jej suszenie i otrzymywanie barwnika w postaci proszku.

Sposobem według wynalazku unika się tych wszystkich niekorzystnych zjawisk jakie występują w znanym sposobie omówionym na wstępie i dodatkowo uzyskuje się możliwość wyodrębnienia barwnika przez bezpośrednie suszenie mieszaniny poreakcyjnej co zmniejsza udział robocizny i zwiększa wydajność syntezy. 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 acetyluje się bezwodnikiem octowym w temperaturze 40–50°C, po czym mieszaninę reakcyjną podgrzewa się do temp. 80–85°, dodatkiem węglanu sodowego rozkłada się nadmiar bezwodnika i ustala pH w zakresie 3,0–3,5. Do powstałego roztworu acetylo związku po jego oziębieniu wprowadza się związek dwuazoniowy kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego lub jego pochodnych i przeprowadza sprzęganie utrzymując odczyn środowiska w przedziale pH 3,0–3,5. Po zakończeniu sprzęgania mieszaninę reakcyjną alkalinizuje się wodorotlenkiem sodowym i ogrzewa w temperaturze około 100° celem odszczepienia grupy acetylowej.

Utworzony związek aminoazowy po neutralizacji kwasem solnym pozostaje w roztworze i jest poddawany kondensacji z chlorkiem cyjanuru bez dodatku czynników wiążących kwas. Po zakończeniu kondensacji mieszaninę zobojętnia się roztworem węglanu sodowego, filtruje od ewentualnych zanieczyszczeń i barwnik dwuchlorotriazynowy wydziela się przez wysolenie i odfiltrowanie. Otrzymaną pastę zarabia się ze środkami stabilizującymi i poddaje się suszeniu na proszek lub bezpośrednio rozprowadza się w wodzie i w znany sposób przeprowadza dalszą kondensację 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 nie ograniczając jego zakresu, niżej podane przykłady w których części i procenty są wagowe.

Przykład I. 47,8 części kwasu 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego rozpuszcza się w 500 częściach wody z dodatkiem wodorotlenku sodowego do uzyskania obojętnego odczynu roztworu. Otrzymany roztwór zadaje się 40 częściami bezwodnika octowego i w temperaturze 40–45°C miesza się do zakończenia acetylacji, po czym mieszaninę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 80–85°C i przy udziale węglanu sodowego rozkłada się nadmiar bezwodnika octowego, a następnie chłodzi się i dodatkiem kwasu solnego koryguje pH do poziomu 3,0–3,5. W tym czasie dwuazuje się 50,6 części kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego w mieszaninie 500 części lodowatej wody, 36 części kwasu solnego i 14 części azotynu sodowego w temperaturze 0–5°C. Powstały dwuazozwiązek wprowadza się do uprzednio przygotowanego roztworu kwasu N-acetylo-2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego i przeprowadza sprzęganie w temperaturze 0–5°C utrzymując pH środowiska w zakresie 3,0–3,5 dodatkiem roztworu octanu sodowego. Po zakończeniu sprzęgania do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 36 części wodorotlenku sodowego i ogrzewa w ciągu 2 godzin w temperaturze 90–95°C aż do zakończenia deacetylacji. Powstały roztwór oziębia się do temperatury 20–25°C, neutralizuje kwasem solnym i wprowadza do zawiesiny 35 części chlorku cyjanuru w 350 częściach mieszaniny wody z lodem z dodatkiem 0,2 części soli sodowej sulfobursztynianu dwuetyloheksyloвого (Zwilżacz SBO). Całość miesza się w temperaturze 0–5°C aż do zakończenia kondensacji, co stwierdza się chromatograficznie. Mieszaninę reakcyjną zobojętnia się roztworem węglanu sodowego i filtruje od zanieczyszczeń. Filtrat wysala się z chlorkiem sodowym w ilości 120 części/litr i wydzielony osad oddziela się przez filtrację. Otrzymaną pastę barwnika dwuchlorotriazynowego przerabia się dalej do barwnika monochlorotriazynowego lub zarabia z mieszaniną fosforanów sodowych jako środków stabilizujących i suszy. Uzyskuje się 120 części proszku fabrykacyjnego dwuchlorotriazynowego oranżowego barwnika o dobrych właściwościach aplikacyjno-użytkowych.

Przykład II. Postępując w sposób opisany w przykładzie 1, otrzymaną po filtracji pastę barwnika dwuchlorotriazynowego rozprowadza się w 1200 częściach wody, po czym dodaje się 100 części wody amoniakalnej do uzyskania pH 9,8–10, podgrzewa do temperatury 35–40°C i miesza 3–4 godzin do zakończenia wymiany jednego z atomów chloru na grupę aminową. Po zakończeniu reakcji wymiany dodaje się środki stabilizujące w postaci mieszaniny kwaśnych fosforanów jedno i dwusodowych i ciecz poreakcyjną suszy się na suszarni rozpyłowej. Otrzymuje się 130 części proszku fabrykacyjnego monochlorotriazynowego oranżowego barwnika reaktywnego o znakomitych trwałościach użytkowych i właściwościach kolorystyczno-aplikacyjnych.

Przykład III. Postępując w sposób opisany w przykładzie I, otrzymaną po filtracji pastę barwnika dwuchlorotriazynowego rozprowadza się w 1200 częściach wody, po czym dodaje się 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 dodek roztworu węglanu sodowego. Mieszaninę poreakcyjną stabilizuje się dodatkiem fosforanów jedno i dwusodowego i suszy na suszarni rozpyłowej. Otrzymuje się 120 części proszku fabrykacyjnego monochloro-

triazynowego oranżowego barwnika reaktywnego o wymienionych własnościach kolorystyczno-aplikacyjnych i użytkowych.

Przykład IV. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie 1, zastępując kwas 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowy równoważną ilością kwasu N-metylo-2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego. Otrzymuje się 115 części proszku fabrykacyjnego dwuchlorotriazynowego oranżu reaktywnego o wymienionych trwałościach użytkowych.

Przykład V. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie 1 i 2 zastępując kwas 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowy równoważną ilością kwasu N-metylo-2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego. Otrzymuje się 125 części proszku fabrykacyjnego monochlorotriazynowego Oranżu reaktywnego o dobrych trwałościach i własnościach barwiących.

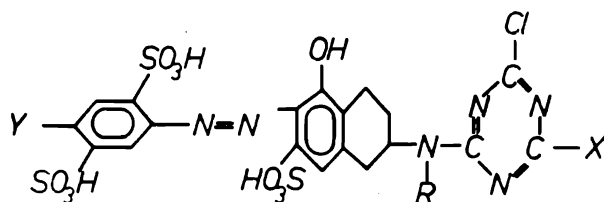
Przykład VI. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie 1 i 3 zastępując kwas 2-amino-5-naftolo-7-sulfonowy równoważną ilością kwasu N-metylo-2-amino-5-naftolo-7-sulfonowego. Otrzymuje się 120 części proszku fabrykacyjnego monochlorotriazynowego oranżu reaktywnego o dobrych własnościach farbiarskich i użytkowych.

Przykład VII. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie 1, zastępując kwas 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowy równoważną ilością kwasu 4-aminotolueno-2,5-dwusulfonowego. Otrzymuje się 118 części proszku fabrykacyjnego, dwuchlorotriazynowego oranżu reaktywnego o bardziej czerwonym odcieniu i dobrych własnościach farbiarskich.

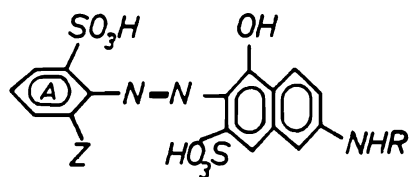
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania monoazowych barwników reaktywnych z grupy chlorotriazyny o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą 1-4 atomów węgla, X oznacza atom chloru, grupę aminową lub resztę aminoalkilosulfonową albo aminoarylosulfonową, a Y oznacza atom wodoru, atom halogenu, grupę metylową lub grupę metoksyłową, na drodze sprzęgania związków dwuazoniowych kwasów aminobenzenosulfonowych z kwasem N-acetylo-2-amino-5-naftolo-7-sulfonowym lub jego N-alkilopochodną do utworzenia po deacetylacji związku aminoazowego, 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 związku dwuazoniowego kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego i jego niektórych pochodnych z kwasem 2-acetyloamino-5-naftolo-7-sulfonowym i jego N-alkilo pochodną przeprowadza się w środowisku kwaśnym bez wydzielania acetylozwiązku z mieszaniny poacetylacynowej, a kondensację tak otrzymanego po deacetylacji związku aminoazowego o ogólnym wzorze 3, w którym symbole R i Y mają wyżej podane znaczenie z chlorkiem cyjanuru przeprowadza się również w środowisku kwaśnym bez dodatku alkaliów wiążących wydzielający się chlorowodór.

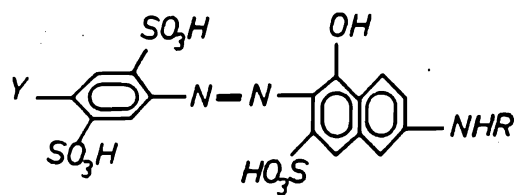
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwnik monochlorotriazynowy wyodrębnia się w postaci suchego proszku przez bezpośrednie suszenie mieszaniny poreakcyjnej na suszarni rozpyłowej po uprzednim dodaniu środków stabilizujących.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3