



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 48607

(13) A

(51) 6 C09B35/36

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІАЗОБАРВНИКІВ

1

2

(21) 2001107238

(22) 24 10 2001

(24) 15 08 2002

(46) 15 08 2002, Бюл. № 8, 2002 р.

(72) Широкий Євген Іванович, Шкіль Олег Анатольович, Медвідь Микола Михайлович, Калмиков Валерій Володимирович

(73) Відкрите акціонерне товариство "СІВАШ-СКИЙ АНИЛИНО-КРАСОЧНЫЙ ЗАВОД"

(57) 1. Спосіб одержання водорозчинних поліазобарвників діазотуванням 4, 4'-діамінодіфеніламін-2-сульфокислоти в солянокислом середовищі з подальшим сполученням з амінооксинафталінсульфокислотами, діазотуванням одержаного аміноазобарвника

та/або сполученням з мета- або пара- похідних аніліну, або фенолу, який відрізняється тим, що діазотування 4, 4'-діамінодіфеніламін-2-

сульфокислоти ведуть при мольному співвідношенні діамін соляна кислота - 1 (4, 2+4, 6) з подальшою обробкою суспензії одержаного барвника перед сушінням або висушеного барвника композицією підротропних сполук в кількості 10÷90% від ваги барвника

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що як підротропні сполуки використовують суміш сахаридів із лужними агентами та/або електролітами в співвідношенні, ваг. % (5+70) (95+30) відповідно

Винахід відноситься до тонкого органічного синтезу, зокрема до способу отримання прямих трис- та тетраакисазобарвників, і може бути використаним в хімічній промисловості. Відомий спосіб отримання тетраакисазобарвника Прямого чорного 2"3" (К І Прямої чорної 22) лужним сполученням діазоскладової 4, 4'-діамінодіфеніламін-2-сульфокислоти з двома молями 2-аміно-8-оксинафталін-6-сульфокислоти, наступним діазотуванням отриманого діамінодіазобарвника і сполученням з двома молями 1,3-діамінобензолу, виділенням барвника хлоридом натрію при нагріванні, фільтрацією і сушінням пасти барвника

Барвник, одержаний описаним способом, має велике значення для фарбування бавовни та штучного шовку внаслідок своїх високих колористичних властивостей і дуже хороших витравлюваності. Вадю цього барвника є низька розчинність (до 10 г/л), особливо в присутності кам'яної солі або в жорсткій воді і низька сорбція на волокні (30 - 48%) [Колористичний довідник Під ред. А. Л. Бяльського і В. В. Карпова, М., "Хімія", 1971, с. 49, 69]

Низька розчинність обмежує галузь використання цього барвника - не дозволяє використовувати при фарбуванні безперервним способом. Для того, щоб повністю перевести барвник в розчин, потрібна підвищена кількість соди, що небажано при фарбуванні штучного шовку та призводить до

желатинізації розчину барвника і "бронзування" пофарбованих виробів, зумовлених присутністю смоляних домішок

При фарбуванні цим же барвником без соди, одержують слабе забарвлення виробів, крім того, при підвищенні температури фарбування у жорсткій воді отримують забарвлення різної інтенсивності

Ці ж недоліки мають барвники, описані в патентах Німеччини [704772, Німеччина, 07.04.1941 р., кл. 22a] та України [Патент України №7148, 30.06.1995 р., C09B35/36], при синтезі котрих для підвищення розчинності в якості кінцевих азоскладових використовують попередньо отримані похідні 1,3-діамінобензолу, які вмішують в собі гідрофільні групи обумовлюючи кращу розчинність

Так, в першому випадку введення додаткової окситетильної групи підвищує розчинність барвника до 40 г/л, а в другому - карбоксильної групи підвищує розчинність до 34 г/л [Колористичний довідник Під ред. А. Л. Бяльського і В. В. Карпова, М., "Хімія", 1971, с. 49, 69]. Але, введення додаткових "стаціонарних груп", підвищуючи розчинність барвника у воді, знижує стійкість забарвлення до мокрих обробок ("піт", мило, сода) на 1 - 2 бала і більше, в порівнянні з барвником, не маючого цих додаткових груп

Аналогічні недоліки, зокрема "бронзування",

(13) A

(11) 48607

(19) UA

спостерігається при барабанному фарбуванні лицевих шкір хромового дублення трисазобарвником Прямим чорним 199, який одержується послідовним сполученням 1-аміно-8-нафтол-6-сульфокислоти з діазотованими 4,4'-діамінодифеніламіном-2-сульфокислоти, 4-аміно-бензолсульфокислотою та 1,3-діоксibenзолом [Патент України №7147, 30.06.1995р, С09В35/46]

Отже, відомі барвники потребують особливих запобіжних заходів або додаткових стадій, якщо потрібно отримати досконале забарвлення волокна.

Найбільш близьким по технічній суті та досягайомому ефекту є спосіб отримання тетракісазобарвників шляхом діазотування 4,4'-діамінодифеніламіну-2-сульфокислоти, сполученням зі сумішшю 1-аміно-5-оксинафталіну-7-сульфокислоти та 2-аміно-8-оксинафталіну-6-сульфокислоти, наступним діазотуванням отриманого діамінодіазобарвника і сполученням з двома молями 1,3-діамінобензолу, не вміщуючого груп, зумовлюючих розчинність [№922428, Німеччина, 02.12.1954р, кл.22a]

Ефект покращення властивостей барвника проявляється в тому випадку якщо використовують суміш 1-аміно-5-гідроксинафталіну-7-сульфокислоти з однією або декількома, іншими, здатними до азосполучення та діазотування аміногідроксинафталінусульфокислот.

Дане технічне рішення поряд з підвищенням розчинності, покращенням проникаючої здібності і витравлюваності має ряд недоліків, які викликають певні труднощі при використанні цих барвників.

По-перше, барвники, отримані по цьому методу, мають досить низькі фарбувальні концентрації в порівнянні з барвниками, одержаними без використання суміші азоскладових, що не дозволяє досягати високих виходів на тканині під час фарбування. По-друге, забарвлена бавовна та штучний шовк мають квітковий червонувато-чорний колір, тоді як на практиці потрібні квіткові зеленувато-чорні та фіолетово-чорні кольори. По-третє, при використанні суміші азоскладових отримують суміш барвників, що приводить до додаткових труднощів при відтворенні тону забарвлення в бажаному напрямку.

Крім того, у всіх патентах діазотування 4,4'-діамінодифеніламіну-2-сульфокислоти ведуть в солянокислому середовищі без зазначення мольних співвідношень діаміну соляної кислоти.

Згідно рівняння реакції діазотування 4,4'-діамінодифеніламіну-2-сульфокислоти необхідно 3 моля соляної кислоти. Відомо, що для кращого проведення реакції діазотування кількість соляної кислоти повинна перевищувати розрахункову кількість на 0,2 - 1 моль в залежності від концентрації та лужності аміну [Азобарвники Є.А. Порай-Кошиц, Л., "Хімія", 1972р, с.11]. Однак нами було встановлено, що рекомендований надлишок соляної кислоти є недостатнім, внаслідок чого утворюються побічні продукти, які знижують вихід по стадії діазотування, як наслідок, вихід барвника та його споживчих властивостей (желатинізація фарбувальних розчинів та "бронзування" пофарбованих виробів).

В основу винаходу поставлена мета розробити

спосіб отримання відомих прямих індивідуальних барвників з високим виходом, маючих високу розчинність та вибираність, хорошу проникаючу та рівняючу здібність, забарвлюючих бавовну, штучний шовк та шкіру у глибокі інтенсивні зеленувато-чорні та фіолетово-чорні тони і не приводячих до желатинізації концентрованих фарбувальних розчинів та "бронзування" пофарбованих виробів.

Несподівано було виявлено, що коли реакцію діазотування проводити при мольному співвідношенні 4,4'-діамінодифеніламіну-2-сульфокислоти соляної кислоти - 1 (4,2 ÷ 4,6), а суспензію барвника перед сушкою або висушений барвник обробити композицією гідротропних сполук в кількості 10 - 90% від ваги барвника, де в якості композиції використовують суміш сахаридів з лужними агентами або електролітами в співвідношенні (5 - 70) (95 - 30) (ваг %) відповідно, то поставлена задача досягається всією сукупністю відмінних ознак.

В якості сахаридів використовують моно- (глюкозу, фруктозу) та дисахариди (сахарозу), краще сахарозу (буряковий цукор) як більш доступну. В якості лужних агентів використовують карбонат натрію, триполіфосфат натрію, а в якості електролітів - хлорид та сульфат натрію.

Оптимально підібране співвідношення 4,4'-діамінодифеніламіну-2-сульфокислоти та соляної кислоти дозволяє підвищити вихід бісдіазосполуки на 3 - 5% та, відповідно, зменшити утворення побічних смолоподібних продуктів на цій стадії, котрі в подальшому підлягаючи неминучим обробкам під час синтезу, погіршують властивості барвника. Підвищений вихід діазопродукту призводить до збільшення виходу цільового продукту - барвника на 7 - 12%.

Обробка барвників композицією гідротропних сполук, які складають менше 5% (вагових) сахаридів і, відповідно, більше 95% лужних агентів або електролітів призводить до різкого зниження розчинності барвника (до 10г/л), желатинізації розчинів та "бронзування" пофарбованих виробів.

Обробка барвників композицією, яка складає більше 70% сахаридів і, відповідно, менше 30% лужних агентів або електролітів, також призводить до зниження вибираності барвника (до 50%) та розчинності (до 30г/л), одержанню нерівних і слабо насичених забарвлень.

Запропоноване технічне рішення володіє спідуючими перевагами: дозволяє одержувати індивідуальні поліазобарвники з високими виходами внаслідок оптимально підбраного співвідношення реагентів, з високою фарбувальною здібністю, з високою, невпастивою прямим барвником, розчинністю. Останнє обумовлює усунення таких негативних властивостей, як желатинізація висококонцентрованих розчинів і "бронзування" пофарбованих виробів. Обробка барвника композицією надає йому високу розчинність саме під час приготування фарбувального розчину і в процесі фарбування. Після промивання та висушування пофарбованого виробу барвник, сорбований волокном, втрачає здатність розчинятися з такою силою.

Використання індивідуальних барвників на практиці має перевагу над сумішними, особливо

одержаних в синтезі, так як в першому випадку достатньо легко відтворити бажаний відтінок і тон пофарбованого виробу, що дуже важливо для споживача

Запропонований спосіб ілюструється слідуючими прикладами його виконання

Приклад 1

40г 4,4'-діамінодіфеніламін-2-сульфо кислоти суспендують в воді, додають 65,7мл 31,5% соляної кислоти, діазотують розчином нитриту натрію та одержують діазосполуку з виходом 95%, який визначають методом сполучення з фенілметилпропоном Діазорозчин сполучають з лужним розчином 73,3г 2-аміно-8-оксинафталін-6-сульфо кислоти Діамінодіазосполуку змішують з соляною кислотою, діазотують і сполучають з 1,3-діамінобензолом Одержаний барвник фільтрують, сушать Технічний барвник в кількості 161г доводять до стандартної концентрації композицією гідротропних сполук складу сода кальцінована - 15,7г, триполіфосфат натрію (тпф) - 10,2г, сахараза - 10,2г, сіль кухонна - 4,8г Одержують 201,9г

типового барвника Вихід - 86,57% Розчинність - 52г/л Вибираність - 87%

Приклади 2 - 7 проводять аналогічно прикладу 1 Умови проведення та одержані результати наведені в таблиці 1

Приклад 8

40г 4,4'-діамінодіфеніламін-2-сульфо кислоти діазотують в умовах, описаних в прикладі 1, і сполучають з розчином 32,56г 1-аміно-8-оксинафталін-4-сульфо кислоти при pH = 3,4 - 3,8, далі послідовно сполучають з 23,75г п-діазобензолсульфо кислоти та 14,3г резорцину Суспензію барвника висушують без попередньої фільтрації Сухий барвник в кількості 215,2г доводять до стандартної концентрації композицією гідротропних сполук складу хлорид натрію - 18,51, сахараза - 3г, Одержують 236,7г типового барвника Вихід - 81,51% Розчинність - 59г/л

Приклади 9 - 11 проводять аналогічно прикладу 8 Умови проведення та одержані результати наведені в таблиці 2

Таблиця 1

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВОДРОЗЧИННИХ ПОЛІАЗОБАРВНИКІВ

№пп	Загрузка АФПК, г	Загрузка HCl, мл	Мольне співвідношення	Загрузка наповнювачів, г				Вихід барвника, г	Розчинність, г/к	Вибираність, %
				сода	тпф	сіль	сахароза			
2	40	57,4	1 4	4,2	19,2	4,1	9,5	81,43	36	81
3	40	71,7	1 5	5,2	20,1	2,5	10,2	86,57	51	87
4	40	65,7	1 4,58	5,1	29,2	4,8	1,2	86,51	24	73
5	40	65,7	1 4,58	2,1	1,1	4,2	33,5	86,44	10	45
6	40	65,7	1 4,58	20	5,9	4,1	10,2	86,53	17	63
7	40	65,7	1 4,58	-	25,9	4,1	10,2	86,45	20	65

Таблиця 2

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВОДРОЗЧИННИХ ПОЛІАЗОБАРВНИКІВ

№пп	Загрузка АФПК, г	Загрузка HCl, мл	Мольне співвідношення	Загрузка наповнювачів, г				Вихід барвника, г	Розчинність, г/л	Вибираність, %
				сода	тпф	сіль	сахароза			
9	40	57,4	1 4	-	-	16,5	3,0	76,34	41	-
10	40	65,7	1 4,58	9,0	-	12,5	-	80,4	37	-
11	40	65,7	1 4,58	7,0	7,0	7,5	-	81,0	39	-

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сім'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ "Міжнародний науковий комітет"

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71