



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225035

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 19 02 82
(21) (PV 1146-82)

(51) Int. Cl.³
C 09 B 62/17

(40) Zveřejněno 27 05 83

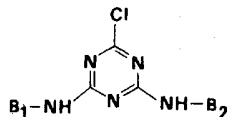
(45) Vydáno 15 02 86

(75)
Autor vynálezu

KOHOUTEK VÁCLAV ing., CHMÁTAL VLADIMÍR RNDr. CSc., PARDUBICE,
CEE ALEŠ ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ, KUTHAN PETR ing.,
NOVÝ JIŘÍ ing., PARDUBICE

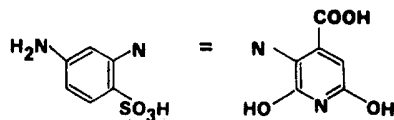
(54) Reaktivní zeleně a způsob jejich přípravy

Vynález se týká reaktivních zelení obecného vzorce



a způsobu jejich přípravy vytvořením chemické vazby reaktivního centra na bázi kyanurchloridu s barevnou komponentou modrého odstínu (B_1-NH_2) a s barevnou komponentou žlutého odstínu (B_2-NH_2). Podstatou vynálezu je využití brilantních zelenavě žlutých odstínů, které vytvářejí ezoberviva, v nichž byla k syntéze použita jako pasivní komponenta kyselina citrazinová (2,6-dihydroxypyridin-4-kerboxylová kyselina).

Deriváty 2,6-pyridonu se v poslední době staly důležitou komponentou pro syntézu azoberviv s brilantními zelenavě žlutými odstíny a reaktivní žlutí na bázi pyridin-2,6-dionu mají nezastupitelné místo v paletách světově významných firem. Nově byla také pro syntézu ezoberviv využita jako pasivní komponenta kyselina citrazinová, jejíž příprava je velmi jednoduchá a připravené barvivo vykezuje při koloristické aplikaci vlastnosti na stejné úrovni jako při začlenění ostatních derivátů pyridonu. Jako žlutá složka se pro přípravu uvedených reaktivních zelení z derivátů pyridin-2,6-dionu ukázalo např. výhodné aminosobervivo, jehož aktivní komponentu tvoří 1,3-fenylendiamin-4-sulfokyselina a pasivní komponentu kyselina citrazinová:



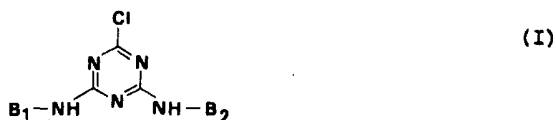
Jeho syntéza diazotací N-acetyl-m-fenylendiaminsulfokyseliny, kopulací vzniklého diaza s kyselinou citrazinovou a desacetylací vzniklého aminoazoberviva je technologicky nenáročná, reaktivní žlutě monochlortriazinového (jako nebarevná komponenta kyselina sulfanilová) i dichlortriazinového typu vykazují příznivé koloristické vlastnosti a rovněž z ekonomického hlediska je pro výrobce tato látka zajímavá.

Jako aktivní komponenty ke kopulaci s kyselinou citrazinovou však lze využít jiné vhodné diaminy aromatické řady či vhodné heterocykly, s výhodou obsahující jednu či více solubilizačních skupin, např. $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ apod.

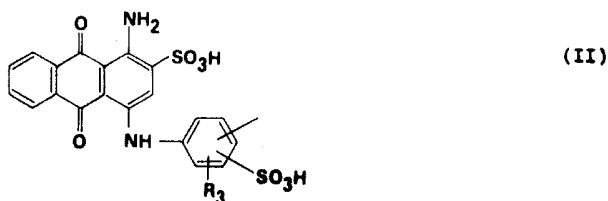
Jako barevné složky modrého odstínu se pro přípravu reaktivních zelení uvedené struktury osvědčily kondenzační produkty kyseliny bromaminové (1-amino-4-bromantrechinon-2-sulfokyselina): 1-amino-4-(3'-aminofenylamino)-antrechinon-2,4'-disulfokyselina, 1-amino-4-(4'-aminofenylamino)-antrechinon-2,3'-disulfokyselina, 1-amino-4-(2',4',6'-trimetyl-3'-aminofenylamino)-antrechinon-2,5'-disulfokyselina.

Uvedené polotovary se běžně vyrábějí v provozním měřítku jako barevné komponenty reaktivních modří a toto jejich rozsáhlé uplatnění je podmíněno vyhovujícími koloristickými vlastnostmi látek uvedené struktury, které se ukázaly prospěšné i při syntéze zelení monochlortriazinového typu.

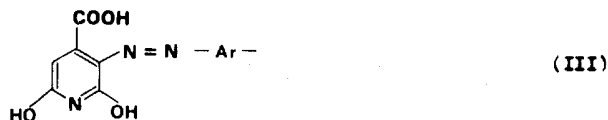
Podle tohoto vynálezu se reaktivní zeleně obecného vzorce I



kde B_1 znamená skupinu obecného vzorce II



kde R značí vodík nebo alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku a B_2 znamená skupinu obecného vzorce III

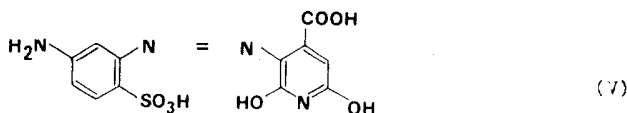


kde Ar značí aryl s 6 až 10 atomy uhlíku nebo zbytek pětičlenného až šestičlenného heterocyklu s 1 až 3 heteroatomy ze souboru zahrnujícího atom dusíku, síry a kyslíku, s výhodou obsahující alespoň jednu solubilizační skupinu, připravují tak, že se kondenzuje ve vodném

prostředí při teplotě 0 až 10 °C kyanurchlorid s barevnou složkou B_1-NH_2 , kde B_1 má výše uvedený význam, a vzniklý kondenzační produkt obecného vzorce IV



se nechá reagovat při teplotě nad 20 °C s barevnou složkou B_2-NH_2 , kde B_2 má výše uvedený význam. Jako barevné složky žlutého odstínu (B_2-NH_2) lze s výhodou použít amincazoborvivo strukturního vzorce V



a jako barevné složky modrého odstínu (B_1-NH_2) lze s výhodou doporučit průmyslově vyráběné meziproducty na bázi 1-amino-4-(aminosulfofenylamino)-2-antrechinonsulfonové kyseliny. Jak vidno, vlastní syntéza reaktivních zelení uvedené struktury využívá dosavadních zkušeností při výrobě monochlortriazinových reaktivních barviv. Je technologicky i aparaturně nenáročná a v provozních podmínkách ji lze provést v běžném výrobním zařízení. V mnoha laboratorních pokusech se ukázalo, že je výhodnější provést nejdříve známým způsobem kyanuraci derivátů kyseliny bromaminové (modrá složka) a získané dichlortriazinové barvivo modrého odstínu podrobit další kondenzaci s amincazoborvivo na bázi kyseliny citreazinové (žlutá složka). Izolace po skončené syntéze je schůdná obvyklými metodami užívanými v technologii reaktivních barviv a rovněž pro sušení získaných past není třeba používat technologických postupů neobvyklých při výrobě syntetických barviv.

Provedení přípravy reaktivních zelení podle předloženého vynálezu ilustrují níže uvedené příklady.

Příklad 1

V předloze 500 ml vody se rozmíchá 222,4 g 22% pasty 1-amino-4-(3'-aminofenylamino)-2-antrechinon-2,4'-disulfokyseliny (48,95 g 100% látky = 0,1 mol) na homogenní suspenzi, objem se upraví na 700 ml (koncentrace cca 70 g/l) a po vyhřátí na 35 °C se nechá vymíchat přes noc. Druhý den za stálého míchání se upraví pomocí HCl o koncentraci $c(\text{HCl}) = 2,5 \text{ mol/l}$ pH suspenze na 5 až 6, přidá se 1 g Spolionu 8 a za zevního chlazení ledem na teplotu pod 5 °C se vnese během 20 min 19,4 g kyanurchloridu (105 % teorie).

Po vnesení se upraví pH na hodnotu 5 až 6 pomocí roztoku sody o koncentraci

$$c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = 2,5 \text{ mol/l}$$

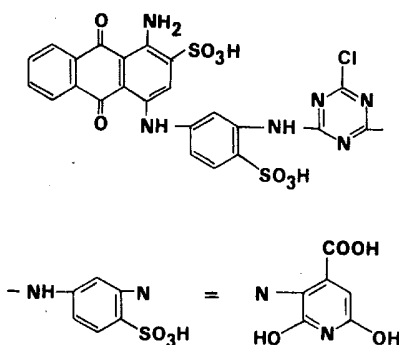
a reakční směs se za stálé úpravy hodnot pH v uvedeném rozmezí a při teplotě 3 až 5 °C vymíchává do vymizení výchozí látky z reakční směsi (chromatografická kontrola).

Po skončené kyanuraci se přidá 37,2 g 100% 2,6-dihydroxypyridin-3-(3'-amino-6'-sulfofenylazo)-4-karboxylové kyseliny ve formě čirého neutrálního vodného roztoku o koncentraci 0,1 mol/l, připraveného rozpuštěním pasty uvedené látky ve vodě pomocí roztoku hydroxidu sodného o koncentraci $c(\text{NaOH}) = 2,5 \text{ mol/l}$ a následující klerací. Reakční směs se krátce vymíchá, za stálé úpravy pH = 5 až 6 pomocí roztoku sody o koncentraci

$$c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3\right) = 2,5 \text{ mol/l}$$

se vyhřeje na teplotu 60 °C a za stejných podmínek se na této teplotě udržuje za konstantního objemu tek dlouho, až je podle chromatografické kontroly kondenzace ukončena.

Reakční směs se po skončení kondenzaci při 60. °C zbaví klerací nerozpustných podílů, barvivo se vysolí z roztoku o objemu cca 1 800 ml pomocí 450 g NaCl (25 % hm/V) a získaná suspenze se vymíchá na laboratorní teplotu. Pevný podíl se ostře odsaje a pasta barviva se suší ve formě vodné suspenze v proudě horkých plynů na rozprašovací sušárně. Získá se minimálně 160 g prášku, který vybarvuje celulózové materiály v neobvykle sytě zelených odstínech. Jedná se o reaktivní barvivo následujícího strukturního vzorce:



P ř í k l a d 2

Do připravené suspenze 9,45 g kyanurchloridu (0,05125 mol) ve 200 g ledu a 50 g vody se za míchání připustí rovnoměrně během 1 h 400 ml jemně rozptýlené suspenze vzniklé rozmícháním 24,5 g 100% 1-amino-4-(4'-aminofenylamino)-antachinon-2,3'-disulfokyseliny (0,05 mol) ve vodě, do níž bylo před dávkováním přidáno 8,2 ml roztoku sody o koncentraci

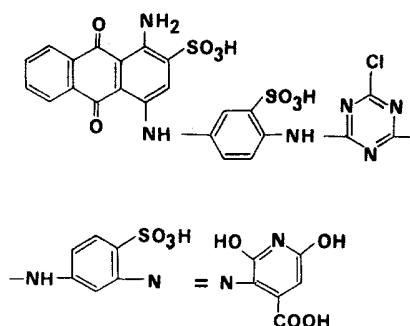
$$c \left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 \right) = 2,5 \text{ mol/l.}$$

Potom se reakční směs vymíchává tek dlouho, až je podle chromatografické analýzy kyanurace ukončena. Teplota se stále udržuje na 5 °C dávkováním 150 g ledu do reakční směsi a v případě potřeby se použije také vnějšího chlazení. Během kyanurace nemá hodnota pH klesnout pod 4, jinak se dávkuje roztok sody o koncentraci

$$c \left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 \right) = 2,5 \text{ mol/l.}$$

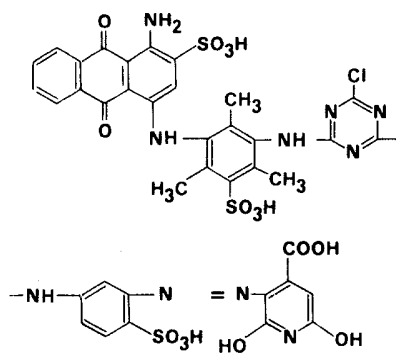
Zároveň se rozpuštěním 62 g 30% pesty 2,6-dihydroxypyridin-3-(3'-amino-6'-sulfofenylazo)-4-karboxylové kyseliny (18,6 g 100% látky, tj. 0,0525 mol) v cca 400 ml vody a cca 50 ml roztoku hydroxidu sodného o koncentraci $c(\text{NaOH}) = 2,5 \text{ mol/l}$ připraví roztok o koncentraci 0,1 mol/l a o $\text{pH} = 7 \pm 0,5$, překleruje a po skončení kyanurace se přileje k reakční směsi. Kondenzace se provede stejným způsobem jako u příkladu 1.

Po skončení kondenzaci se z reakční směsi odstraní nerozpustné podíly klerací při 60 °C. Do čirého roztoku barviva o objemu cca 1 350 ml se při 60 °C dávkuje 337,5 g NaCl (25 % hm./V), suspenze se vymíchá na laboratorní teplotu a potom se ostře odsaje na Büchnerově nálevce. Získaný koláč se jemně rozptýlí ve vodě a suší se na rozprašovací sušárně. Získá se 75 g sušiny zeleného reaktivního barviva následujícího strukturního vzorce:



Příklad 3

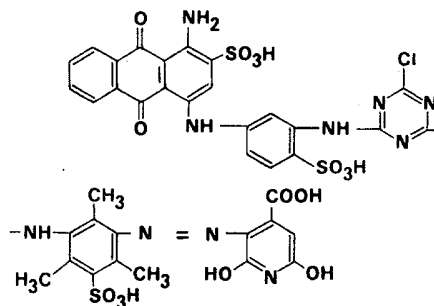
Monochlorotriazinové reaktivní barvivo strukturního vzorce



se připraví stejným postupem jako u příkladu 1. Známým způsobem se provede kyanurace 1-amino-4-(2',4',6'-trimetyl-3'-aminofenylamino)-antarchinon-2,5'-disulfokyseliny a po jejím skončení se provede kondenzace s 2,6-dihydroxypyridin-3-(3'-amino-6'-sulfofenylazo)-4-karboxylovou kyselinou i následující izolace barviva jako u příkladu 1.

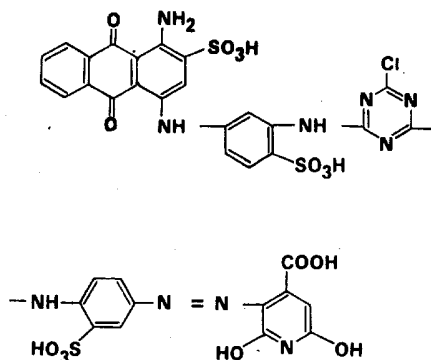
Příklad 4

Použije-li se při syntéze barviva podle příkladu 1 místo 2,6-dihydroxypyridin-3-(3'-amino-6'-sulfofenylazo)-4-karboxylové kyseliny ekvivalentní množství (0,105 mol) 2,6-dihydroxypyridin-3-(3'-amino-2',4',6'-trimetyl-5'-sulfofenylazo)-4-karboxylové kyseliny, získá se zelené monochlorotriazinové reaktivní barvivo následujícího strukturního vzorce:



P ř í k l a d 5

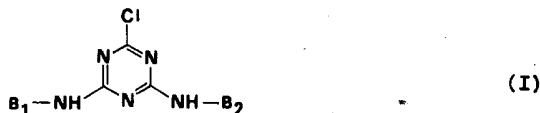
Stejným způsobem jako u příkladu 1 se kondenzuje s kyanurchloridem 1-amino-4-(3'-amino-fenylamino)-enrachinon-2,4'-disulfokyselina, potom se k reakční směsi přidá roztok 2,6-dihydroxypyridin-3-(4'-amino-3'-sulfofenylazo)-4-karboxylové kyseliny, obsahující 0,105 mol 100% látky, a kondenzace, izolace barviva i jeho sušení se provede obdobně, jak je uvedeno u příkladu 1. Získá se reaktivní zeleň, jejíž hlavní složku tvoří látka následujícího strukturního vzorce:



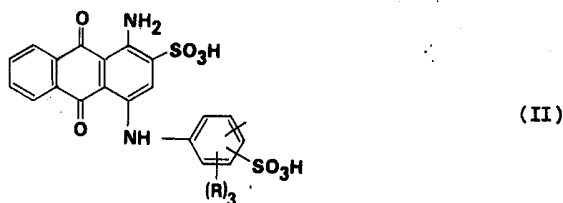
Uvedená reaktivní barviva jsou tmavě zelené prášky, v nichž jsou kromě základních látek uvedených strukturních vzorců obsaženy doprovodné organické nečistoty a anorganické soli. Velmi dobře se rozpouštějí ve vodě na zelené roztoky, jejichž rozdíl v zabarvení je závislý na rozpouštěné látce. Vzhledem ke své struktuře jsou všechny popsané látky schopny vytvářet chemickou vazbu s některými textilními materiály a lze je použít k vytváření zelených odstínů vybarvováním i tiskem. Koloristickou aplikaci je možno provádět všemi obvyklými postupy užívanými pro reaktivní barviva s triazinovou strukturou v molekule a např. při aplikaci popsaných barviv na celulóзовých materiálech se získají sytě zelená vybarvení s vysokými mokrymi stálostmi a velmi dobrou světlostálostí, která nejsou dosud obsažena v žádné paletě reaktivních barviv.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Reaktivní zeleně obecného vzorce I



kde B₁ znamená skupinu obecného vzorce II



kde R značí vodík nebo alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku a B₂ znamená skupinu obecného vzorce III



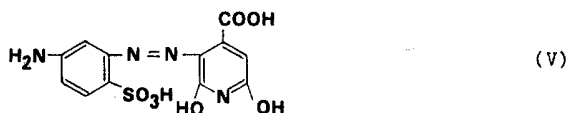
kde Ar znamená aryl s 6 až 10 atomy uhlíku nebo zbytek pětičlenného až šestičlenného heterocyklu s 1 až 3 heteroatomy ze souboru zahrnujícího atom dusíku, síry a kyslíku, s výhodou obsahující alespoň jednu solubilizační skupinu.

2. Způsob přípravy reaktivních zelení obecného vzorce I, vyznačený tím, že se kondenzuje ve vodném prostředí při teplotě 0 až 10 °C kyanurchlorid s barevnou složkou B₁-NH₂, kde B₁ má výše uvedený význam, a vzniklý kondenzační produkt obecného vzorce IV



se nechá reagovat při teplotě nad 20 °C s barevnou složkou B₂-NH₂, kde B₂ má výše uvedený význam.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že barevnou složku B₂-NH₂ tvoří s výhodou aminoazobervivo strukturního vzorce V



4. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se jako barevné složky B₁-NH₂ použijí s výhodou průmyslově vyráběné meziprodukty na bázi 1-amino-4-(aminosulfofenylamino)-2-antra-chinonsulfonové kyseliny.