



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C09B 62/00

Zgłoszono: 31.05.80 (P. 224679)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.81

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1983



Twórcy wynalazku: Wiktoria Byczyńska, Zygmunt Korzecki, Jerzy Granosik,
Jan Zimnicki, Antoni Maciejewski, Apolonia Matuszewska
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 chlorotriazynowy o ogólnym wzorze 1, przeznaczonych do barwienia materiałów włókienniczych, szczególnie z włókien celulozowych na trwałe kolory o szerokiej skali barw.

We wzorze ogólnym 1, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, a D oznacza rodnik związku monoazowego, który ewentualnie może być metalizowany i który zawiera przynajmniej jedną grupę sulfonową. Korzystną grupę barwników stanowią te, w których grupa DNR oznacza rodnik fenyloazonaftolu lub naftyloazonaftolu zawierający do 5 grup sulfonowych i ewentualnie inne podstawniki umożliwiające tworzenie kompleksów z metalami.

Znany jest np. z opisu patentowego brytyjskiego nr 934727 i opisu patentowego ZSRR 395425 sposób wytwarzania antrachinonowych barwników reaktywnych z grupy chlorotriazyny, w których jest z atomów związanych z pierścieniem cyjanurowym podstawiony jest reszta kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego. Wprowadzenie do triazyny podstawnika bocznego z dwiema grupami sulfonowymi w przypadku wymienionych wyżej barwników antrachinonowych miało na celu zwiększenie rozpuszczalności barwnika, który w reszcie chromoforowej posiada niedomiar grup hydrotropowych. Wiadomo bowiem, że niebieskie barwniki antrachinonowe uzyskują na czystości odcienia, gdy w pierścieniu antrachinonowym nie ma grup sulfonowych.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że w przypadku monoazowych barwników reaktywnych z grupy chlorotriazyny przyłączenie do układu triazynylowego reszty aminy aromatycznej z dwiema sulfonowymi powoduje nie tylko wzrost rozpuszczalności barwnika, ale również zwiększa jego skłonności do reakcji z włóknem, a także zmienia korzystnie własności aplikacyjno-kolorystyczne barwnika, takie jak np. intensywność i żywość barwy, spieralność itp. Zgodnie z wynalazkiem, szczególnie korzystnym moderatorem reaktywności i cech użytkowych monoazowych barwników reaktywnych z grupy chlorotriazyny jak kwas 1-amino-benzeno-2,5-dwusulfonowy, który wprowadza się do układu reaktywnego kondensując go najpierw z chlorkiem cyjanuru do wytwarzania kwasu 2,4-dwuchloro-1,3,5-triazynylo-6-fenyloamino-2,5-dwusulfonowego i który następnie kondensuje się z rozpuszczalnym związkiem monoazowym DNHR do utworzenia barwnika o ogólnym wzorze 1, w którym symbole D i R mają uprzednio podane znaczenie.

Otrzymane sposobem według wynalazku azowe barwniki reaktywne wyróżniają się możliwością uzyskania intensywnych i żywych odcieni o dobrych odpornościach na czynniki mokre przy znacznej łatwości spierania zhydrolizowanej części barwnika. Reakcję kondensacji kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfono-

wego z chlorkiem cyjanuru do otrzymania kwasu 2,4-dwuchloro-1,3,5-triazyno-6-aminofenilo-2',5'-dwusulfonowego przeprowadza się w środowisku wodnym, w temperaturze 5–10°C, przy udziale czynników zasadowych częściowo zobojętniających wydzielający się chlorowodór i w obecności środków powierzchniowo-czynnych ułatwiających zwilżalność nierozpuszczalnego w wodzie chlorku cyjanuru. W wyniku kondensacji jeden z atomów chloru związany z pierścieniem cyjanurowym zostaje podstawiony resztą kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego i utworzony związek przechodzi do roztworu, co umożliwia oddzielenie przez filtrację pozostałości nieprzereagowanego chlorku cyjanuru. Powstały roztwór soli sodowej kwasu 2,4-dwuchloro-1,3,5-triazyno-6-aminofenilo-2',5'-dwusulfonowego zadaje się równomolarną ilością związku aminoazowego DNHR i w temperaturze 30–50°C prowadzi się drugą kondensację utrzymując za pomocą dozowania środków wiążących chlorowodór neutralny odczyn środowiska, aż drugi z atomów chloru w pierścieniu triazyny przereaguje z grupą aminową związku monoazowego. Po zakończeniu reakcji azowy barwnik monochlorotriazynowy wyodrębnia się w znany sposób przez wysolenie i filtrację. W razie potrzeby można dodać stabilizatora np. wodorofosforanów metalu alkalicznego.

Jako przykłady związków aminoazowych o wzorze DNHR wymienia się następujące grupy związków: związki monoazowe o ogólnym wzorze 2, w którym D_1 oznacza sulfonowy rodnik fenyłowy zawierający ewentualnie grupę hydroksylową lub metoksyłową, grupa NHR jest umiejscowiona w pozycji 6 pierścienia naftalenowego lub w pozycji 8 w przypadku, gdy w pozycji 6 znajduje się dodatkowa grupa sulfonowa. Szczególnie korzystne barwniki wytwarzane sposobem według wynalazku otrzymuje się ze związków monoazowych o wzorze 2, w którym D_1 oznacza sulfonowany rodnik fenyłowy, zawierający grupę hydroksylową w pozycji orto do wiążącej grupy azowej co umożliwia kompleksowe wiązania atomu metalu w części chromoforowej barwnika.

Inną grupę związków monoazowych stosowanych w sposobie według wynalazku stanowią związki o ogólnym wzorze 2, w którym D_1 oznacza rodnik 1,5-naftalenodwusulfonowy, lub związki monoazowe o wzorze $D_2-N=N-D_3$ w którym D_2 oznacza sulforowany rodnik fenyłometylopirazonu, a D_3 oznacza rodnik fenyłowy zawierający grupę sulfonową w pozycji orto- do wiążącej grupy azowej.

Jako przykłady powyższych związków monoazowych wymienia się kwas 1-hydroksy-2-(2'-sulfofeniloazo)-6-aminonaftaleno-3-sulfonowy, kwas 1-hydroksy-2-(2'-sulfo-4'-metoksy fenyloazo)-6-aminonaftaleno-3-sulfonowy, kwas 1-hydroksy-2-(5'-sulfo-2'-hydroksyfeniloazo)-6-aminonaftaleno-3-sulfonowy - kompleks Cu, kwas 1-hydroksy-2-(2'-sulfofeniloazo)-8-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 1-hydroksy-2-(5'-sulfo-2-hydroksyfeniloazo)-8-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy - kompleks Cu, kwas 1-hydroksy-2-(1',5'-dwusulfonafto-2'-azo)-6-N-metyloaminonaftaleno-3-sulfonowy, kwas 1-hydroksy-2-(1',5'-dwusulfo-3-nafto-2'-azo)-8-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy - kompleks Cu, 4(5'-amino-2-sulfofeniloazo)-3-metylo-1-(2'',5''-dwuchloro-4''-sulfofenilo)-5-pirazolon, 4(5'-amino-2-sulfofeniloazo)-3-karboksy-1-(4''-sulfofenilo)-5-pirazolon.

Sposób według wynalazku ilustrują nie ograniczając jego zakresu przykłady, w których części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 25,3 części kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego rozpuszcza się w 150 częściach wody z dodatkiem 9,0 części węgla sodowego, po czym otrzymany roztwór soli sodowej wkrapla się do zawiesiny 20,3 części chlorku cyjanuru w 150 częściach mieszaniny wody z lodem z dodatkiem 0,2 części stężonego kwasu solnego i 0,5 części soli sodowej sulfobursztynianu dwuetyloheksyloвого (Zwilżacz SBO).

Ciecz reakcyjną miesza się w temperaturze 8–10°C aż do zakończenia kondensacji, utrzymując pH 4–5 dozowaniem roztworu węgla sodowego. Po zakończeniu kondensacji, co stwierdza się chromatograficznie, roztwór soli sodowej utworzonego kwasu 2,4-dwuchloro-1,3,5-triazyno-6-aminofenilo-2',5'-dwusulfonowego filtruje się od resztek nieprzereagowanego chlorku cyjanuru, zadaje 43,5 części 4(5'-amino-2'-sulfofeniloazo)-3-karboksy-1-(4''-sulfofenilo)-5-pirazolonu użytego w postaci wilgotnej pasty jego soli sodowej i mieszając podgrzewa stopniowo do temperatury 35–45°C, wkraplając równocześnie roztwór węgla sodowego celem utrzymania neutralnego odczynu środowiska.

W tych warunkach mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 3–4 godzin aż do zakończenia drugiej kondensacji, co stwierdza się chromatograficznie, po czym utworzony barwnik monochlorotriazynowy wydziela się z roztworu przez wysolenie chlorkiem sodowym w ilości 150 części/litr i odfiltrowanie osadu. Osączoną pastę suszy się i standaryzuje. Otrzymuje się około 70 części proszku fabrykacyjnego żółtego barwnika reaktywnego o dobrych właściwościach aplikacyjno-kolorystycznych szczególnie przydatnego do druku.

W tabeli 1 podano dalsze przykłady zastosowania wynalazku, w których 4-amino-5'-amino-2'-sulfofeniloazo-(3-karboksy-5-pirazolon zastąpiono równoważną ilością związku aminoazowego wpisanego w kolumnie 2. W kolumnie 3 podano kolor otrzymanego barwnika.

T a b e l a 1

Przykład	Związek aminoazowy użyty do drugiej kondensacji	Uzyskany barwnik
1	2	3
II	1-/5'-amino-2'-sulfofenyloazo/-3-metylo-1-/2'',5''-dwuchloro-4''-sulfofenylo/-5-pirazolon	Żółcień
III	Kwas 3-/4'-amino-2'-aminofenyloazo/1,5-naftalenodwusulfonowy	Żółcień
IV	Kwas 3-/4'-amino-2'-metylofenyloazo/-1,5-naftalenodwusulfonowy	Żółcień
V	Kwas 3/4'-amino-6'/7'-sulfonaftyloazo/-1,5-naftalenodwusulfonowy	Żółcień
VI	Kwas 1-hydroksy-2-/2'-sulfofenyloazo/-6-aminonaftaleno-3-sulfonowy	Oranż
VII	Kwas 1-hydroksy-2-/4'-metylo-2'-sulfofenyloazo/-6-aminonaftaleno-3-sulfonowy	Oranż
VIII	Kwas 1-hydroksy-2-/2'-sulfofenyloazo/-6-N-metyloaminonaftaleno-3-sulfonowy	Oranż
IX	Kwas 1-hydroksy-2-/1',5'-dwusulfonaftylo-2-azo-6-N-metyloaminonaftaleno-3-sulfonowy	Oranż
X	Kwas 1-hydroksy-2-/4'-metoksy-2'-sulfofenyloazo/-6-aminonaftaleno-3-sulfonowy	Szkarłat
XI	Kwas 1-hydroksy-2-/4'-metoksy-2'-sulfofenyloazo/-6-N-metyloaminonaftaleno-3-sulfonowy	Szkarłat
XII	Kwas 1-hydroksy-2-/2'-sulfofenyloazo/-8-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	Czerwień
XIII	Kwas 1-hydroksy-2-/4'-metylo-2'-sulfofenyloazo/-8-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	Czerwień
XIV	Kwas 1-hydroksy-2-/1',5'-dwusulfo-2'-naftylo-azo/-8-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	Czerwień

T a b e l a 2

Przykład	Kompleksowy związek aminoazowy użyty do reakcji	Otrzymany barwnik
1	2	3
VI	Sól dwusodowa kwasu 1-hydroksy-2-/5'-sulfo-2'-hydroksyfenyloazo/-6-aminonaftaleno-3-sulfonowego, kompleks Cu	Rubin
VII	Sól trójsodowa kwasu 1-hydroksy-2-/5'-sulfo-2'-hydroksyfenyloazo/-8-amino-naftaleno-3,6-dwusulfonowego kompleks Cu	Fiolet
VIII	Sól dwusodowa kwasu 1-hydroksy-2-/2'-karboksyfenyloazo/-6-aminonaftaleno-3-sulfonowego, kompleks Cr	Brunat
IX	Sól dwusodowa kwasu 1-hydroksy-2-/5'-nitro-2'-hydroksyfenyloazo/-8-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowego kompleks Cr/Co	Czerń

Przykład XV. Do zawiesiny 20,3 części chlorku cyjanuru w 150 częściach wody z lodem z dodatkiem 0,2 części stężonego kwasu solnego i 0,5 części soli sodowej sulfobursztynianu dwuetyloheksyloвого dodano mieszając obojętny roztwór 29,7 części soli dwusodowej kwasu 1-aminobenzenu-2,5-dwusulfonowego w 150 częściach wody, po czym mieszano w ciągu 6-7 godzin w temperaturze 5-10°C wkraplając równocześnie 10% roztwór wodny węglanu sodowego celem utrzymania wartości pH w granicach 4-5. Po zakończeniu kondensacji odfiltrowano resztki nieprzereagowanego chlorku cyjanuru i do otrzymanego roztworu soli sodowej kwasu 2,4-dwuchloro-1,3,5-triazynylo-6-aminofenylo-2',5'-dwusulfonowego dodano stopniowo, porcjami 71,9 części czterosodowej kompleksu Cu kwasu 1-hydroksy-2-(1',5'-dwusulfo-3-naftyloazo)-8-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowego w postaci wilgotnej pasty i przy mieszaniu ogrzewano w temperaturze 35-45°C w ciągu 3 godzin, utrzymując wartość pH 7 za pomocą 10% roztworu wodnego węglanu sodowego, następnie dodano 100 części chlorku sodu i wytrącony barwnik odsączono i wysuszono. Otrzymano 75 części proszku fabrykacyjnego błękitnego barwnika reaktywnego o wysmienitych własnościach aplikacyjno-kolorystycznych, szczególnie dobrze nadającego się do metod drukarskich.

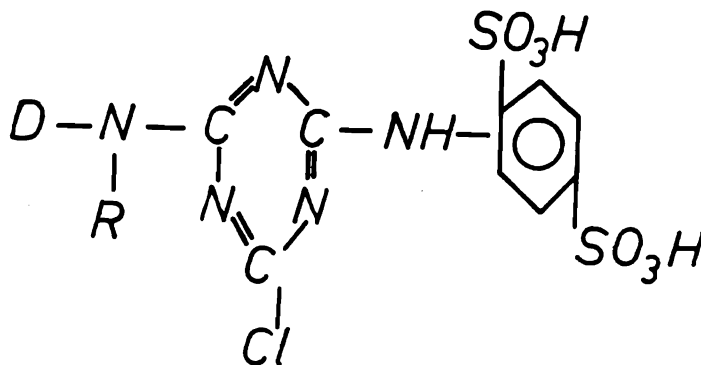
W tabeli 2 podano dalsze przykłady zastosowania wynalazku, w których kompleks miedziowy soli czterosodowej kwasu 1-hydroksy-2-(1',5'-dwusulfo-3-naftyloazo)-8-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowego

zastąpiono równoważną ilością kompleksu metalicznego związku aminoazowego wpisanego w kolumnie 2. W kolumnie 3 podano kolor uzyskanego barwnika.

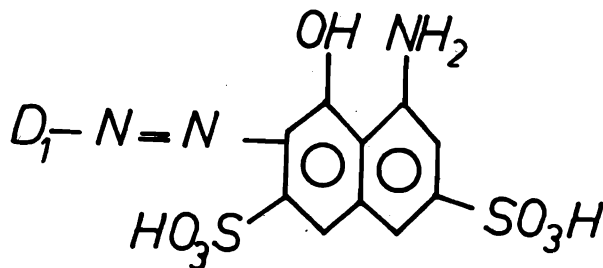
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania monoazowych barwników reaktywnych z grupy chlorotriazynowy o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, D oznacza rodnik rozpuszczalnego w wodzie barwnika monoazowego, który ewentualnie może być metalizowany, **znamienny tym**, że podaje się kondensacji chlorek cyjanurowy z kwasem 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowym do utworzenia kwasu 2,4-dwuchloro-1,3,5-triazynylo-6-aminofenylo-2,5'-dwusulfonowego, który następnie kondensuje się ze związkiem aminowym o ogólnym wzorze DNHR, którym D i R mają wyżej podane znaczenie do utworzenia monochlorotriazynowego barwnika reaktywnego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensację chlorku cyjanuru z kwasem 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowym przeprowadza się w środowisku kwaśnym w temperaturze 5-10°C i przy udziale środków pomocniczych ułatwiających zwilżalność.



Wzór 1



Wzór 2