

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64487

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.VII.1967 (P 121 989)

Pierwszeństwo: 01.VIII.1966 Wielka
Brytania

Opublikowano: 30.I.1972

Kl. 22 a, 62/08

MKP C 09 b, 62/08

UKD

Współtwórcy wynalazku: Herbert Francis Andrew, Geoffrey Griffiths

Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania nowych barwników azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników azowych, szeregu triazyny, odpowiednich jako barwniki reaktywne do celulozowych materiałów włókienniczych.

Sposób według wynalazku dotyczy otrzymywania barwników o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza rodnik aryłowy szeregu benzenowego, korzystnie rodnik sulfo — lub dwusulfofenylowy, R oznacza resztę rodnika sulfo-2-alkiloanilinowego, w którym atom azotu ewentualnie zawiera rodnik alkilowy, a pierścień benzenowy oznaczony symbolem M ewentualnie zawiera dalsze podstawniki.

Sposobem według wynalazku nowe barwniki azowe o ogólnym wzorze 1, w którym A, R i pierścień benzenowy M mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się przez kondensację chlorku cyjanurowego, w dowolnej kolejności w stosunku równomolowym z o-alkiloaniliną zawierającą w cząsteczce co najmniej 1 grupę sulfonową i ewentualnie rodnik alkilowy przy atomie azotu oraz w stosunku równomolowym ze związkiem aminoazowym o ogólnym wzorze 2, w którym A i pierścień benzenowy o symbolu M mają wyżej podane znaczenie.

Proces kondensacji dogodnie prowadzi się w środowisku wodnym, w kolejnych etapach. W pierwszym etapie reakcję prowadzi się w temperaturze 0—10°C, natomiast w drugim etapie w temperaturze 25—60°C, przy czym w obu etapach proces kondensacji prowadzi się w obecności

2

środka wiążącego kwas w celu zobojętniania tworzącego się kwasu w wyniku reakcji. Reakcję prowadzi się korzystnie przy wartości pH = 5—8, stosując do zobojętniania kwasu wodorotlenek, węglan lub kwaśny węglan, sodu lub potasu.

Jako przykład o-alkiloaniliny stosowanej do reakcji wymienia się 4-sulfo-2-aminotoluen, 4-sulfo-2-etyloaminotoluen, kwas 2-aminotolueno-4,5-dwusulfonowy, kwas 2-amino-6-acetyloaminotolueno-4-sulfonowy, kwas 2,6-dwumetyloanilino-3,5-dwusulfonowy i kwas 2,4,6-trójmetyloanilino-3,5-dwusulfonowy.

Nowe barwniki azowe są wartościowe do barwienia celulozowych materiałów włókienniczych w kąpieli oraz przez drukowanie przy użyciu środków wiążących kwas, które mogą być stosowane przed, podczas lub po wybarwieniu, przy jednoczesnym ogrzewaniu. Barwione materiały celulozowe uzyskują ciemnoniebieskie odcienie o doskonałej trwałości na światło i nawilżanie, a zwłaszcza na pranie, w wyniku reakcji barwnika z celulozą. Poza tym, wybarwiony materiał, po spraniu w procesie wykańczania w celu usunięcia resztek nieprzereagowanego barwnika wyróżnia się niskim stopniem farbowania.

Wynalazek ilustrują niżej podane przykłady, przy czym części i procenty w nich wymienione określają części i procenty wagowe.

Przykład I. Roztwór 15 części soli czterosodowej kompleksu miedziowego z kwasem 2-ami-

no-6-[4'-(2'',5''-dwusulfofenylo-azo)-2''-hydroksy-5'-metylofenyloazo]-5-naftolo-1,7-dwusulfonowym w 300 częściach wody wprowadzono mieszając do zawiesiny 3,9 części chlorku cyjanurowego w mieszaninie 20 części acetonu, 100 części lodu i 100 części wody, po czym mieszano jeszcze w ciągu 1 godziny, utrzymując temperaturę 0—10°C. Mieszaninę poreakcyjną zobojętniono do wartości pH = 7 za pomocą 10% roztworu węgla-

nu sodu i dodano obojętny roztwór 6 części soli sodowej kwasu 2-amino-6-acetyloamino-4-toluenosulfonowego w 80 częściach wody i mieszano w temperaturze 45—50°C w ciągu 2,5 godzin, utrzymując wartość pH przez dodawanie 10% roztworu wodnego węgla sodu, a następnie dodano 80 części chlorku sodu, wytrącony osad odsączono i wysuszono na sączku filtracyjnym.

Tablica

Przykłady	Związek mono- lub dwuaminoazowy	Związek heterocykliczny (A)	Związek heterocykliczny (B)	A m i n a	Odcień
II	Kompleks miedziowy z kwasem 2-amino-6-[4'-(2'',5''-dwusulfofenyloazo)-2''-(hydroksy-5'-metylofenyloazo)-5-naftolo-1,7-dwusulfonowym	—	chlorek cyjanurowy	Kwas 2-aminotolueno-4-sulfonowy	niebieski
III	jak wyżej	—	jak wyżej	Kwas 2-N-etyloaminotolueno-4-sulfonowy	jak wyżej
IV	jak wyżej	—	jak wyżej	Kwas 2-aminotolueno-4,5-dwusulfonowy	jak wyżej
V	jak wyżej	—	jak wyżej	Mieszanina kwasu 2-aminotolueno-4,5-dwusulfonowego i kwasu 2-aminotolueno-4-sulfonowego	jak wyżej
VI	Kompleks miedziowy z kwasem 2-amino-6-[4'-(2''-metylo-5''-sulfofenyloazo)-2''-hydroksy-5'-metylofenyloazo]-5-naftolo-1,7-dwusulfonowym	2,4-dwuchloro-6-(2'-metylo-5'-sulfo-N-etyloanilino)-s-triazyna	—	—	jak wyżej

Otrzymano barwnik o zawartości w cząsteczce 10 0,92 atomu chloru zdolnego do hydrolizy. Barwnik użyty do celulozowych materiałów włókienniczych ze środkiem wiążącym kwas wybarwia materiał na odcień granatowy o dobrej odporności na światło i pranie.

Przykład II — VI. W tablicy podano dalsze przykłady nowych barwników otrzymanych sposobem według wynalazku przez kondensację soli sodowej związku aminoazowego lub dwuaminoazowego wymienionych w kolumnie II, z równoważną ilością molową związku heterocyklicznego, oznaczonego symbolem A w kolumnie III lub związku oznaczonego symbolem B w kolumnie IV, a następnie kondensację otrzymanego produktu reakcji z równoważną ilością molową aminy wymienionej w kolumnie V. Odcienie wybarwienia celulozowych materiałów włókienniczych otrzymanymi barwnikami podano w kolumnie VI.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników azowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza rodnik arylowy szeregu benzenowego, korzystnie rodnik sulfo- lub dwusulfofenylowy, R oznacza resztę rodnika sulfo-2-alkiloanilinowego, w którym atom azotu ewentualnie zawiera rodnik alkilowy, a pierścień benzenowy oznaczony symbolem M ewentualnie zawiera dalsze podstawniki, **znamienny tym**, że chlorek cyjanurowy poddaje się kondensacji w dowolnej kolejności w stosunku równomolowym z o-alkiloaniliną zawierającą w cząsteczce co najmniej 1 grupę sulfonową i ewentualnie rodnik alkilowy przy atomie azotu oraz w stosunku równomolowym ze związkiem aminoazowym o ogólnym wzorze 2, w którym A i pierścień oznaczony symbolem M mają wyżej podane znaczenie.

5

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces kondensacji prowadzi się w środowisku wodnym, w kolejnych 2 etapach.

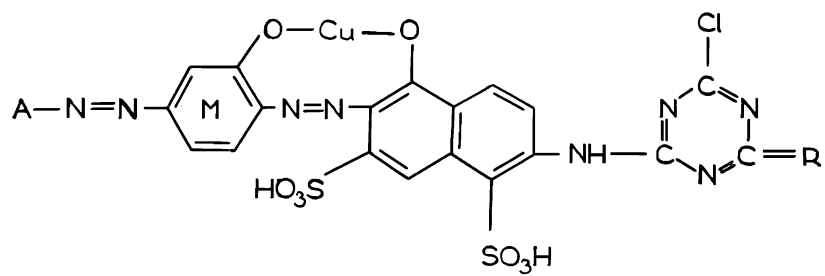
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że kondensację w pierwszym etapie prowadzi się w temperaturze 0—10°C, natomiast w drugim etapie w temperaturze 25—60°C.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, **znamienny tym**, że proces kondensacji prowadzi się w obecności środka wiążącego kwas, korzystnie przy wartości pH = 5—8.

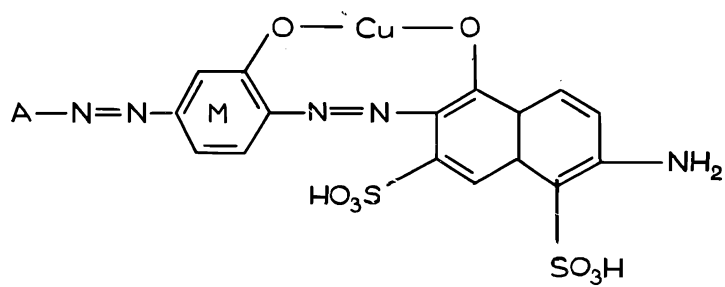
6

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako środek wiążący kwas stosuje się wodorotlenek, węglan lub kwaśny węglan, sodu lub potasu.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako o-alkiloanilinę stosuje się 4-sulfo-2-aminotoluen, 4-sulfo-2-etyloaminotoluen, kwas 2-aminotolueno-4,5-dwusulfonowy, kwas 2-amino-6-acetyloaminotolueno-4-sulfonowy, kwas 2,6-dwumetyloanilino-3,5-dwusulfonowy i kwas 2,4,6-trójmetyloanilino-3,5-dwusulfonowy.



WZÓR 1



WZÓR 2