

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

60082

Patent dodatkowy
do patentu _____

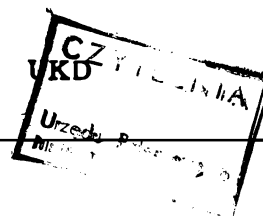
Zgłoszono: 27.I.1967 (P 118 717)

Pierwszeństwo: 07.II.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 10.VI.1970

Kl. 22 a, ~~62~~/00

MKP C 09 b **62/00**



Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób otrzymywania reaktywnych barwników disazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania reaktywnych barwników disazowych, odpowiadających jako wolne kwasy wzorowi 1, w którym jedno X oznacza atom wodoru, drugie X oznacza grupę metylową, A oznacza rodnik naftylenowy, który jest związany w pozycji sąsiadującej z wiązaniem —O— z mostkiem azowym, m, n i p oznaczają każde całkowitą liczbę dodatnią o wartości najwyżej 2, R oznacza rodnik fenyłowy albo sulfofenylenowy, a Z oznacza podstawnik reaktywny związany poprzez mostek —CO— alifatyczny, lub zawierający w pierścieniu atom azotu 5- lub 6-członowy heterocykliczny podstawnik reaktywny, taki jak rodnik akrylowy, chlorowcopropionylowy, chlorowcopirymidylowy, chlorobenzotiazolilowy, chlorochinoksalinokarbonyłowy, chloroftaloazynokarbonyłowy, chloropirydazynokarbonyłowy lub chlorowcotriazynowy, przy czym rodnik fenyłowy B może zawierać podstawnik, taki jak niższe rodniki alkoksylowe, np. rodniki metoksyłowe i etoksyłowe, niższe rodniki alkilowe, np. rodniki metylowe, rodniki acyloaminowe, np. rodniki acetyloaminowe i rodniki benzoiloaminowe.

Szczególne znaczenie mają barwniki o podanym wzorze, które zawierają jako podstawnik Z ugrupowanie heterocykliczne, zwłaszcza ugrupowanie o wzorze 2, w którym Z₁ oznacza atom chloru, grupę NH₂ — albo resztę alkoholu, fenolu albo aminy, np. alifatycznej albo aromatycznej aminy.

2

Sposobem według wynalazku barwniki o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się przez kondensację związku, który w postaci wolnego kwasu odpowiada wzorowi 3, w którym X, A, B, R, m, n i p mają znaczenie podane przy objaśnianiu wzoru 1 ze związkiem acylującym, stanowiącym pochodną alifatycznych kwasów karboksylowych lub zawierających w pierścieniu atom azotu 5- lub 6-członowych związków heterocyklicznych, reagującym z pierwszorzędowymi grupami aminowymi z utworzeniem ugrupowania reaktywnego, takim jak halogenki lub bezwodniki kwasu akrylowego lub kwasu chlorowcopropionowego, chlorowcopirymidyny, halogenki kwasu chlorobenzotiazolokarboksylowego, halogenki kwasu chlorochinoksalinokarboksylowego, halogenki kwasu chloroftaloazynokarboksylowego, halogenki kwasu chloropirydazynokarboksylowego lub chlorowcotriazyny.

Jako takie związki acylujące, które reagują z pierwszorzędowymi grupami aminowymi z utworzeniem grup reaktywnych, należy np. wymienić bezwodniki albo chlorki kwasu chloromaleinowego, kwasu propiolowego, kwasu chlorokrotonowego, kwasu β -chloro- albo α , β -dwubromopropionowego, kwasu akrylowego, kwasu chloro-akrylowego i tak dalej, przede wszystkim jednak następujące heterocykliczne związki: chlorek kwasu 2-halogenobenzotiazolo- albo -oksazolo-karboksylu albo -sulfonowego, chlorek kwasu 4,5-dwuchloro-pirydazon-

(6)-ylo-propionowego, chlorek kwasu 4,5-dwuchloro-1-fenylpirydazono-karboksylo albo -sulfonowego, chlorek kwasu 1,4-dwuchloroftalazyno-karboksylowego albo -sulfonowego, chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochinoksalinokarboksylo- albo -sulfonowego, chlorek kwasu 2,4-dwuchlorochinazolino-karboksylo albo -sulfonowego, czterochloropirydazyna, chlorek kwasu dwuchloropirydazyno-karboksylowego, 2,4,6-trój- albo 2,4,5,6-czterochloropirymidyna, kwas 2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowy, 5-nitro- albo 5-cyjano-2,4,6-trójchloropirymidyna, 5-nitro-6-metylo-2,4-dwuchloropirymidyna, chlorek kwasu 2,6-dwuchloropirymidyno-4-karboksylowego, chlorek kwasu 2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowego, 2,4,6-trójchloro-1,3,5-triazyna, jak również 4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny, które w pozycji 2 są podstawione przez rodniki aryłowy albo alkilowy, na przykład rodnik fenyłowy, metylowy albo etylowy, albo przez rodnik alifatycznego lub aromatycznego, związanego poprzez atom tlenu związku hydroksylowego, albo w szczególności przez grupę $-NH_2$ albo przez rodnik związanego poprzez atom azotu alifatycznego, heterocyklicznego albo aromatycznego aminozwiązku. Jako takie związki, których rodniki przez wymianę z trójhalogeno-triazynami w pozycji 2 mogą być związane z pierścieniem triazyny, można na przykład wymienić: alifatyczne albo aromatyczne związki hydroksylowe, jak alkohol metylowy, etylowy, izopropylowy, kwas glikolowy, fenol, chloro- albo nitrofenole, kwasy fenolokarboksylowe i -sulfonowe, naftole, kwasy naftosulfonowe i tak dalej, w szczególności jednak amoniak i związki zawierające dające się acylować grupy aminowe, jak hydroksyloamina, hydrazyna, fenylohydrazyna, kwasy fenylohydrazynosulfonowe, kwas karbaminowy i jego pochodne, semi- i tiosemikarbazydy i -karbazony, metylo-, etylo, izopropyl-, metoksyetylo-, metoksypropyloamina, dwumetylo-, dwuetylo-, metylofenylo-, etylofenyloamina, chloroetyloamina, etanoloaminy, propanoloaminy, benzyloamina, cykloheksyloamina, morfolina, piperidyna, piperazyna, ester kwasu aminowęglowego, ester etylowy kwasu aminooctowego, kwas aminoetanosulfonowy, kwas N-metyloaminoetanosulfonowy, przede wszystkim jednak aromatyczne aminy, jak anilina, N-metyloanilina, toluidyny, ksylidyny, chloroaniliny, p- albo m-aminoacetanilid, nitroaniliny, aminofenole, nitrotoluidyny, fenylenodwuaminy, toluilenodwuaminy, anizydyna, fenetydyna, dwufenyloamina, naftyloamina, aminonaftole, dwuaminoftaleny, a w szczególności aniliny zawierające kwaśne grupy, jak kwas sulfanilowy, metanilowy, ortanilowy, kwas anilinowodwusulfonowy, kwas aminobenzoowy, kwasy naftyloamino jedno-, dwu- i trójsulfonowe, kwas aminosulfobenzoowy, kwas 1-oksy-5-aminobenzoowy, kwasy aminonaftoljedno, dwu- i -trójsulfonowe.

Wprowadzenie rodników triazyny podstawionych w pozycji 2 przez resztę aminozwiązku albo amoniak może nastąpić celowo także w ten sposób, że wymienia się najpierw otrzymany przez sprzężenie barwnik azowy z 2-4,6-trójhalogeno-1,3,5-triazyną, w szczególności chlorkiem cyjanurowym, i następnie w otrzymanym lub też w otrzymanych rodnikach dwuhalogenotriazyny zastępuje przez re-

akcję wymiany jednym lub też różnymi spośród wymienionych związków.

Barwniki wyjściowe o wzorze 3 można otrzymać przez odalkilowujące miedziowanie barwników wyjściowych o wzorze 4, w którym X, A, B, R, m, n i p mają znaczenie podane przy objaśnieniu wzoru 1, a r wynosi 1 lub 2.

Barwniki o wzorze 4 można otrzymać przez sprzężanie zdwuazowanego kwasu 2,3- albo 2,5-dwumetyloanilino-4,6-dwusulfonowego z o-anizydyną, krezydyną, eterem dwumetylowym hydrochinonu albo m-acyloamino-o-metoksyanilinami, następnie zdwuazowanie otrzymanego barwnika monazowego i sprzężanie otrzymanego związku dwuazowego z kwasem aminonaftolosulfonowym.

Jako kwasy wchodzi przy tym w rachubę kwasy jedno- i przede wszystkim dwusulfonowe. Można przykładowo wymienić następujące: kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy, kwas 2-amino-6-hydroksynaftaleno-8-sulfonowy, kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy, kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy, kwas 2-aminobenzoilamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy, kwas 2-(4'-aminofenyloamino)-5-hydroksynaftaleno-3',7-dwusulfonowy, kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 1-aminobenzoilamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy, kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-4,8-dwusulfonowy i przede wszystkim kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-albo -4,6-dwusulfonowy.

Przez traktowanie tak otrzymanych barwników solami miedzi, jak octan miedziowy, siarczan miedziowy albo chlorek miedziowy lub też solami tetramino-miedziowymi w wodnym albo organicznowodnym środowisku i w podwyższonej temperaturze, ewentualnie pod ciśnieniem, otrzymuje się substancje wyjściowe o wzorze 3, które według wynalazku poddaje się dalszej kondensacji ze środkami acylującymi.

Kondensację według wynalazku prowadzi się w znany sposób np. w środowisku wodnym przy dodaniu środków wiążących kwasy jak wodorotlenek sodowy, albo węgiel sodowy.

Otrzymane według podanego sposobu barwniki są nowe. Są one wartościowymi barwnikami, które nadają się do barwienia i drukowania najróżniejszych materiałów, w szczególności polihydroksylowych materiałów o strukturze włóknistej, zwłaszcza włókien z regenerowanej celulozy albo naturalnych materiałów celulozowych, płótna, albo przede wszystkim bawełny. Nadają się one do barwienia według tak zwanej metody barwienia bezpośredniego z obfitej kąpieli, z alkalicznej, ewentualnie silnie zasolonej wodnej kąpieli, przede wszystkim jednak do barwienia metodą drukowania, ponieważ wykazują one doskonałą rozpuszczalność w pastach drukarskich i dają trwałe zestawy drukarskie.

W celu poprawienia odporności na mokrą obróbkę korzystnie jest poddawać otrzymane zabarwienia i druki gruntownemu płukaniu zimną i gorącą wodą, ewentualnie przy dodatku środka działającego dyspergująco i przyspieszającego dyfuzję nie utrwalonych części barwnika.

Barwniki według wynalazku, przede wszystkim pochodne triazyny, odznaczają się wysokim stopniem utrwalenia i względnie łatwą wymywalnością nie utrwalonych części barwnika; otrzymane w ten sposób zabarwienia wykazują dobrą odporność na pranie, kwasy i działanie światła.

W następujących przykładach, jeśli nie podano inaczej, części oznaczają części wagowe, procenty — procenty wagowe, a temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 28,1 części kwasu 2,3-dwumetyloanilino-4,6-dwusulfonowego dwuazuje się w zwykły sposób i sprzęga w słabo kwaśnym środowisku z 13,7 częściami 2-metoksy-5-metyloaniliny. 42,9 części tak otrzymanego barwnika aminoazowego dwuazuje się i sprzęga w obecności węglanu sodowego z kwasem 1,8-aminonaftolo-3,6-dwusulfonowym. Po ukończonym sprzęganiu wysala się barwnik disazowy chlorkiem sodowym i odsąca. Wodny roztwór tak otrzymanego barwnika disazowego ogrzewa się potem ze 100 częściami 25% amoniaku i 140 częściami 1-molowego roztworu siarczanu miedzi w ciągu 20 godzin w temperaturze 90–95°, przy czym barwnik aminodisazowy zostaje przeprowadzony w kompleks miedziowy, który wytrąca się przez dodanie chlorku potasowego w postaci krystalicznej i sączy. Kompleks miedziowy rozpuszcza się następnie w wodzie i w temperaturze 0–5° traktuje roztworem 18,5 części chlorku cyjanurowego w 60 częściach acetonu. Przez wkraplanie roztworu wodorotlenku sodowego utrzymuje się wartość pH podczas kondensacji między 6 i 7. Po całkowitym acylowaniu grupy aminowej dodaje się do roztworu barwnika dwuchlorotriazynowego 30 części 25% amoniaku i ogrzewa roztwór w ciągu 2–3 godzin w temperaturze 40°. Po tym wydziela się powstały barwnik aminochlorotriazynowy przez odparowanie w próżni. Tak otrzymany barwnik barwi bawełnę w ciemno-błękitnych odcieniach.

Przykład II. Zastępując w przykładzie kwas 2,3-dwumetyloanilino-4,6-dwusulfonowy i postępując poza tym według danych z przykładu I, otrzymuje się barwnik, który barwi bawełnę w czerwono-granatowych odcieniach.

Zarówno kwas 2,5-dwumetyloanilino-4,6-dwusulfonowy, jak i kwas 2,3-dwumetyloanilino-4,6-dwusulfonowy otrzymano przez ogrzewanie drobno sproszkowanych kwaśnych siarczanów odpowiednich dwumetyloanilin w ciągu 10–20 godzin w

próżni w temperaturze 150–200°, po czym wydzielone kwasy dwumetyloanilinomonosulfonowe przeprowadzono za pomocą oleum w kwasy dwusulfonowe.

Przykład III. Zastępując w przykładzie I kwas 1,8-aminonaftolo-3,6-dwusulfonowy kwasem 1,8-aminonaftolo-4,6-dwusulfonowym i postępując poza tym według danych z przykładu I, otrzymuje się barwnik, który barwi bawełnę w czerwono-granatowych odcieniach.

Przykład IV. Stosując do acylowania zawierającego miedź barwnika aminodisazowego z przykładu I w miejsce chlorku cyjanurowego równoważną ilość chlorku kwasu 2,3-dwuchlorochinoksylino-6-karboksylowego, otrzymuje się barwnik, który barwi bawełnę również w odcieniach granatowych.

Przykład V. Wodny roztwór otrzymanego według przykładu I barwnika dwuchlorotriazynowego traktuje się roztworem 5 części fosforanu jednosodowego, po czym barwnik dwuchlorotriazynowy zostaje wydzielony i wysuszony w temperaturze 40–50°. Tak otrzymany barwnik barwi bawełnę w granatowych odcieniach.

Przykład VI. Do wodnego roztworu barwnika dwuchlorotriazynowego, wytworzonego jak opisano w przykładzie I, dodaje się obojętny roztwór 17,3 części kwasu anilino-4-sulfonowego w 200 częściach wody i ogrzewa do temperatury 40–50°. Wartość pH roztworu podczas kondensacji utrzymuje się za pomocą 2n ługu sodowego między 6 i 7. Następnie utworzony barwnik monochlorotriazynowy wysala się i suszy w próżni. Barwi on bawełnę w granatowych odcieniach.

Podobne barwniki otrzymuje się, stosując zamiast kwasu anilino-4-sulfonowego równoważne ilości kwasu 2-naftyloamino-4,8-dwusulfonowego, kwasu 3-aminobenzoesowego, kwasu N-metyloanilino-4-sulfonowego, etanoloaminy albo morfoliny.

Dalsze barwniki, które barwią bawełnę w granatowych odcieniach, otrzymuje się przez dwuazowanie zawierających grupy aminowe barwników monoazowych z kolumny I następującej tabeli i sprzęganie z kwasami aminonaftolosulfonowymi z kolumny II, przeprowadzenie otrzymanych barwników disazowych w ich kompleksy miedziowe i poddanie tych ostatnich kondensacji ze środkami acylującymi z kolumny III.

Przykład nr	I	II	III
VII	wzór 5	kwas 1,8-aminonaftolo-3,6-dwusulfonowy	2-(3'sulfofenyloamino)-4,6-dwuchloro-S-triazyna
VIII	—, —	—, —	2-(fenylometyloamino)-4,6-dwuchloro-S-triazyna
IX	—, —	—, —	2,4,5,6-czterochloropirymidyna
X	—, —	—, —	chlorek kwasu 2,6-dwuchloropirymidyno-5-karboksylowego
XI	—, —	—, —	kwas 2,6-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowy

Przykład nr	I	II	III
XII	wzór 5	kw. 1,8-aminonaftolo-3,6-dwu-sulfonowy	chlerek α , β -dwubromopropionylu
XIII	—,—	—,—	chlerek kwasu akrylowego
XIV	—,—	—,—	chlerek kwasu 1,4-dwuchloroftaloazyno-6-karboksylowego
XV	—,—	kw. 1,8-aminonaftolo-4,6-dwu-sulfonowy	2-amino-4,6-dwuchloro-S-triazyna
XVI	wzór 6	kw. 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	2-amino-4,6-dwuchloro-S-triazyna
XVII	—,—	kw. 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	—,—
XVIII	—,—	kw. 1-amino-5-hydroksynaftaleno-3,7-dwusulfonowy	—,—
XIX	wzór 5	kw. 1,8-aminonaftolo-3,6-dwu-sulfonowy	2-metoksy-4,6-dwuchloro-S-triazyna
XX	—,—	—,—	2-izopropoksy-4,6-dwuchloro-S-triazyna
XXI	—,—	—,—	2-fenoksy-4,6-dwuchloro-S-triazyna
XXII	—,—	—,—	2-metylo-4,6-dwuchloro-S-triazyna
XXIII	—,—	—,—	2-fenylo-4,6-dwuchloro-S-triazyna
XXIV	—,—	—,—	chlerek kwasu 3,6-dwuchloropirydazyno-5-karboksylowego
XXV	—,—	—,—	chlerek kwasu 2,6-dwuchloropirimidyno-4-karboksylowego
XXVI	—,—	—,—	chlerek kwasu 2-chlorobenzotiazolo-5-karboksylowego

7

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania reaktywnych barwników, które w postaci wolnych kwasów odpowiadają wzorowi 1, w którym jedno X oznacza atom wodoru, drugie X oznacza grupę metylową, A oznacza rodnik naftylenowy, który jest związany w pozycji sąsiadującej z wiązaniem —O—, m, n i p oznaczają każde całkowitą liczbę dodatnią o wartości najwyżej 2, R oznacza rodnik fenylenowy albo sulfofenylenowy, a Z oznacza związany poprzez mostek —CO— alifatyczny lub zawierający w pierścieniu atom azotu 5- lub 6-członowy heterocykliczny podstawnik reaktywny, taki jak rodnik akrylowy, chlorowco-propionylowy, chlorowcopirimidylowy, chlorobenzotiazolilowy, chlorochinoksalinokarbonylowy, chloroftaloazynokarbonylowy, chloropirydazynokarbonylowy lub chlorowcotriazynowy, przy czym rodnik fenylenowy B może zawierać podstawnik, taki jak niższy rodnik alkoksylowy, zwłaszcza rodnik metoksylowy i etoksylowy, niższy rodnik alkilowy, zwłaszcza rodnik metylowy, rodnik acyloaminowy, zwłaszcza rodnik acetyloaminowy i rodnik benzoiloaminowy, **znamienny tym**, że barwnik, który w postaci wolnego kwasu odpowiada wzorowi 3, w którym A, B, R, X, m, n i p mają wyżej podane znaczenie, poddaje się kondensacji ze związkiem acylującym stanowiącym pochodną alifatycznych kwasów karboksylowych lub zawierających w pierścieniu atom azotu 5- lub 6-członowych związków heterocyklicznych, reagują-

8

cym z pierwszorzędowymi grupami aminowymi z utworzeniem ugrupowania reaktywnego, takim jak halogenek lub bezwodnik kwasu akrylowego lub kwasu chlorowcopropionowego, chlorowcopirimidyny, halogenek kwasu chlorobenzotiazolokarboksyłowego, halogenek kwasu chlorochinoksalinokarboksyłowego, halogenek kwasu chloroftaloazynokarboksyłowego, halogenek kwasu chloropirydazynokarboksyłowego lub chlorowcotriazyny, po czym w przypadku, gdy jako związek acylujący stosuje się halogenek cyjanurowy, wymienia się ewentualnie w otrzymanych według wynalazku barwnikach dwuchlorowcotriazynowych na drodze reakcji z amoniakiem lub aminą organiczną atom chlorowca na grupę H_2N - lub na grupę aminową.

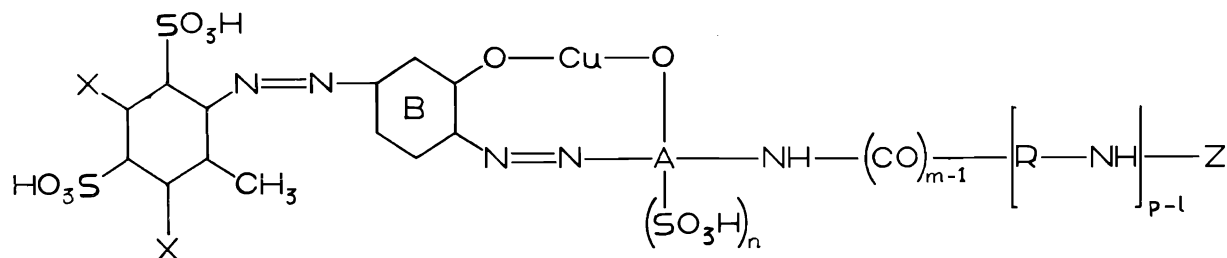
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki, które reagują z pierwszorzędowymi grupami aminowymi z utworzeniem grupy reaktywnej, stosuje się chlerek kwasu dwuchlorochinoksalinokarboksyłowego, chlerek kwasu dwuchlorochinoksalinosulfonowego, chlerek kwasu dwuchlorochinazolinokarboksyłowego, chlerek kwasu dwuchlorochinazolinosulfonowego, chlerek kwasu 2-chlorobenzotiazolokarboksyłowego, chlerek kwasu 2-chlorobenzotiazolosulfonowego oraz w szczególności trój- lub czterochlorowcopirimidynę albo korzystnie dwu- lub trójchlorowcotriazyny.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako związek acylujący stosuje się chlerek cyjanurowy po czym w otrzymanych barwnikach dwu-

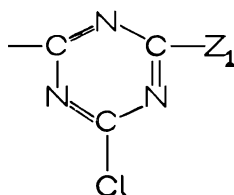
chlorotriazynowych wymienia się przez reakcję z aminą atom chloru na grupę aminową.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że atom chloru wymienia się na grupę NH_2 - przez reakcję z amoniakiem.

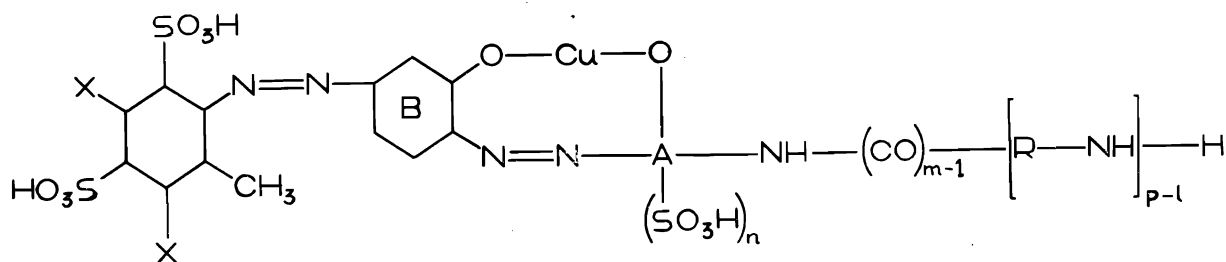
5. Sposób według zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że związek o wzorze 7, w którym jedno z obydwóch X oznacza grupę metylową, drugie X oznacza atom wodoru, poddaje się kondensacji ze związkiem acylującym.



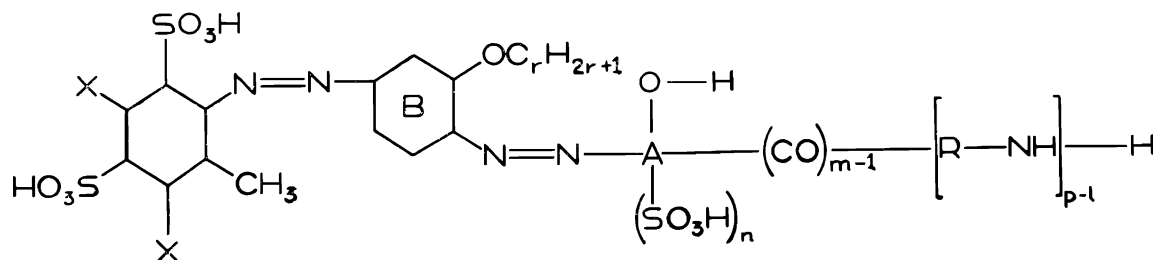
WZÓR 1



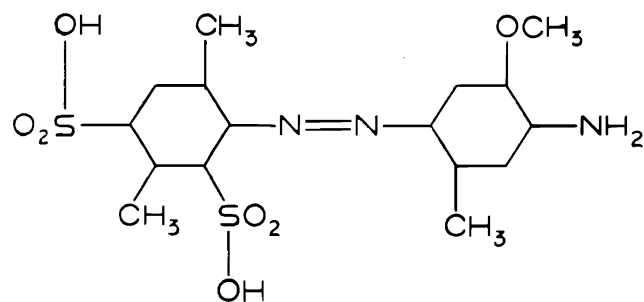
WZÓR 2



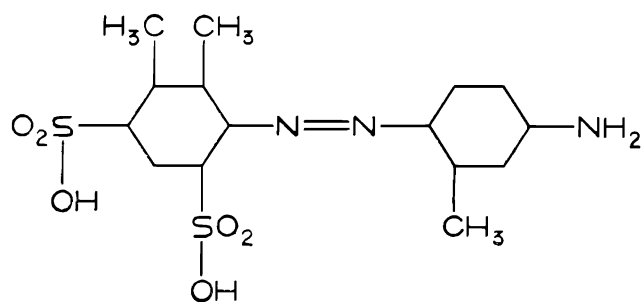
WZÓR 3



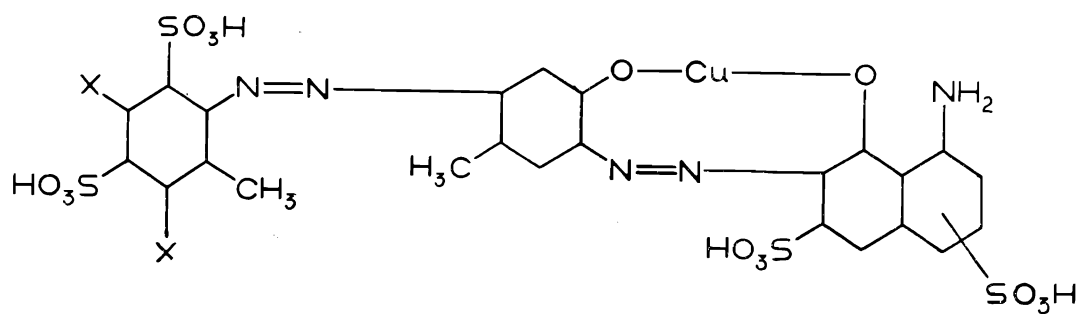
WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6



WZÓR 7