

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

111141

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.09.77 (P. 213550)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl². C09B 62/08

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981

Twórcy wynalazku: Jan Gmaj, Czesław Sosnowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników
„Organika”, Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania nowych żółcień reaktywnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych żółcień reaktywnych pochodnych 6-hydroksypirydonu-2 przeznaczonych do druku i ciągłych metod barwienia włókien celulozowych, o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza rodnik benzenu lub naftalenu zawierający co najmniej jedną grupę sulfonową, X oznacza atom wodoru, grupę cyjanową, karbonamidową lub karboksylową, Y oznacza atom wodoru, grupę metylową, fenyłową lub karboksylową, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą 1–4 atomów węgla lub grupę hydroksyetylową, D oznacza grupę fenyłową, naftylową, dwufenyłową, alkilenową, zawierającą co najmniej dwa atomy węgla, dwufenyloeter, dwufenylosiarczek, dwufenyloaminę, dwufenylocznik, dwufenylosulfon i ich mono- lub dwusulfopochodne, B oznacza atom wodoru lub grupę metylową, etylową, β -hydroksyetylową.

Barwniki reaktywne, stosowane do druku i do ciągłych metod barwienia, winny odznaczać się dobrą rozpuszczalnością w wodzie, wysokim stopniem związania z włóknem i dobrą spieralnością nieutralowanego barwnika z barwionego materiału. Wymienione własności zależą nie tylko od budowy części chromoforowej barwnika, związanego z układem reaktywnym s-trójązyny, ale również od moderatora. W znanych dotychczas barwnikach reaktywnych pochodnych 6-hydroksypirydonu-2 i chloro-s-triazyny rolę moderatora spełnia najczęściej reszta kwasu anilinosulfonowego, aminonaftylosulfonowego, grupa aminowa, jej alkilo lub fenylo pochodne a w szczególnych przypadkach grupa sulfonowa, oksy- lub tioalkilowa, oksy- lub tiofenylowa.

Stwierdzono, że przez wprowadzenie do cząsteczki barwnika azowego pochodnego 6-hydroksypirydonu-2 układu reaktywnego pochodnego s-trójązyny i zawierającego jako moderator reszty kwasu aminometanosulfonowego lub N-alkiloaminometanosulfonowego, uzyskuje się nowe barwniki odznaczające się bardzo dużą żywością barwy, bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie, łatwą spieralnością nieutralowanego barwnika z barwionego materiału, a także wysokim stopniem związania barwnika z włóknem. Wyjątkowo korzystnymi własnościami wyróżniają się barwniki reaktywne pochodne 6-hydroksypirydonu-2, które w położeniu 3 układu pirydynowego podstawione są grupą karbonamidową a, w położeniu 1 grupą metylową, etylową lub β -hydroksyetylową.

Otrzymane sposobem według wynalazku nowe żółcienie reaktywne są szczególnie przydatne do ciągłych metod barwienia i druku włókien celulozowych, charakteryzują się małą substantsywnością w stosunku do włókna celulozowego oraz bardzo dobrymi właściwościami użytkowymi. Mogą być stosowane jako barwniki jednorodne lub w mieszankach z innymi barwnikami. W mieszankach z turkusami reaktywnymi dają atrakcyjne zielenie o szerokiej gamie odcienia.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się nowe żółcienie reaktywne pochodne 6-hydroksypirydonu-2, o ogólnym wzorze 1, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, na drodze kondensacji chlorku cyjanuru w stosunku równomolowym z dwuaminą aromatyczną zawierającą co najmniej jedną grupę sulfonową, po czym produkt kondensacji dwuazuje się i sprzęga uzyskany związek dwuazowy ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 2, w którym symbole X, Y i B mają wyżej podane znaczenia. Otrzymany w ten sposób barwnik dwuchlorotriazynowy kondensuje się z dwuaminą o ogólnym wzorze 3, w którym D oznacza dwuwartościowy rodnik taki jak fenyl, naftyl, dwufenyl, dwufenyloeter, dwufenylosiarczek, dwufenylosulfon, dwufenylomocznik, dwufenyloaminę i ich mono- lub dwusulfopochodne, albo alkilen zawierający co najmniej dwa atomy węgla, a następnie w dowolnej kolejności dalej kondensuje z chlorkiem cyjanuru i kwasem N-alkiloaminometanosulfonowym lub aminometanosulfonowym o ogólnym wzorze 4, w którym R ma wyżej podane znaczenie.

Procesy kondensacji prowadzi się w kolejnych etapach, w obecności środków wiążących kwas, korzystnie w środowisku wodnym w obecności wodorotlenku sodu, węglanu sodu lub fosforanów sodu. W czasie procesu kondensacji z tróchloro-s-triazyną, korzystnym jest utrzymywanie temperatury masy reakcyjnej w granicach 0–10°C. Podczas procesu kondensacji prowadzonego z wymianą drugiego chloru s-triazyny utrzymuje się temperaturę reakcji w granicach 40–60°C. Kwasy N-alkiloaminometanosulfonowe, używane w sposobie według wynalazku mogą być stosowane zarówno w roztworze bez ich uprzedniego wydzielania, po ich syntezie, jak też w postaci surowych past lub suchych proszków. Najkorzystniej procesy kondensacji z kwasami N-alkiloaminometanosulfonowymi z chlorkiem cyjanuru lub jego pochodnymi przebiegają w środowisku wodnym o wartości pH około 7.

Sposób według wynalazku ilustrują nie ograniczając jego zakresu następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

Przykład I. 13,4 części kwasu 1,3-fenilenodwuamino-4,6-dwusulfonowego rozpuszcza się w 100 częściach wody i 4 częściach wodorotlenku sodowego. Otrzymany roztwór dodaje się do zawiesiny 9,25 części chlorku cyjanuru w 100 częściach wody i 100 częściach lodu i miesza w ciągu 1–2 godzin w temperaturze 0–5° otrzymując wartość pH około 5. Po zakończeniu pierwszorzędowej kondensacji dodaje się 12,5 części 30% kwasu solnego i 25 części objętościowych 2n roztworu azotynu sodowego. Otrzymany związek dwuazoniowy dodaje się do 9,8 części 1-etylo-3-aminokarbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2 rozpuszczonego w 300 częściach wody i 2 częściach wodorotlenku sodowego. Sprzęganie prowadzi się w temperaturze 0–5° przy pH około 7 w czasie 2 godzin.

Do otrzymanego roztworu dodaje się 9,4 części kwasu 1,3-fenilenodwuamino-4-sulfonowego w 150 częściach wody zneutralizowanego rozcieńczonym roztworem ługu sodowego i miesza w temperaturze 30–40° utrzymując wartość pH 6–7 aż do całkowitego podstawienia jednego atomu chloru w barwniku dwuchloro-s-triazynowym. Do otrzymanego roztworu oziębionego do temperatury 0° energicznie mieszając dodaje się zawiesinę 9,3 części chlorku cyjanuru w 100 częściach wody, 100 częściach lodu, 0,1 częściach Nektalu BX i miesza w temperaturze 0–5°, utrzymując wartość pH 6–7 przez stopniowe wkraplanie 10% roztworu węglanu sodowego, do zaniku wolnych grup aminowych. Następnie roztwór klaruje się z węglem aktywnym, wytrąca barwnik przez wysolenie chlorkiem potasowym i sączy. Otrzymaną pastę barwnika zawiesza się w 500 częściach wody, dodaje 6,0 części kwasu aminometanosulfonowego, wprowadza się kwaśny węglan sodowy do osiągnięcia wartości pH 7 i ogrzewa w temperaturze 40–50° do zakończenia procesu kondensacji. Barwnik wydziela się przez wysuszenie roztworu po kondensacji na suszarni rozpyłowej. Otrzymany barwnik o doskonałej rozpuszczalności w wodzie zabarwia wyroby z włókien celulozowych na żywe kolory żółto-zielone o doskonałej odporności na pranie i światło. Nadaje się szczególnie do druku i ciągłych metod barwienia.

Dalsze przykłady wytwarzania barwników według wynalazku postępując sposobem opisanym w przykładzie I podano w tabeli. Wymienione barwniki otrzymuje się przez kondensację dwuaminy podanej w kolumnie 2, z chlorkiem cyjanuru, zdwuazowanie otrzymanego produktu monokondensacji, sprzęganie ze składnikiem biernym wymienionym w kolumnie 3, poddanie następnie reakcji kondensacji otrzymanego związku azowego z dwuaminą wymienioną w kolumnie 4, kolejną kondensację z chlorkiem cyjanuru i moderatorem wymienionym w kolumnie 5, ewentualnie z produktem monokondensacji moderatora z chlorkiem cyjanuru. Wytworzone barwniki barwią włókno celulozowe na kolor żółty z odcieniem zielonym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowych żółcieni reaktywnych pochodnych 6-hydroksypirydonu-2 o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza rodnik benzenu lub naftalenu zawierający co najmniej jedną grupę sulfonową, X oznacza atom wodoru, grupę cyjanową, karbonamidową lub karboksylową, Y oznacza atom wodoru, grupę metylową, fenyłową lub karboksylową, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą 1–4 atomów węgla lub grupę hydroksyetylową, D oznacza grupę fenyłową, naftyłową, dwufenylową, alkilenową zawierającą co najmniej dwa atomy węgla, dwufenyloeter, dwufenylosiarczek, dwufenyloaminę, dwufenylomocznik, dwufenylosulfon i ich mono- lub dwusulfopochodne, B oznacza atom wodoru lub grupę metylową, etylową, β -hydroksyetylową, z n a m i e n n y t y m , że chlorek cyjanuru poddaje się przy równomolowym stosunku reagentów reakcji kondensacji z dwuaminą aromatyczną, zawierającą co najmniej jedną grupę sulfonową, po czym uzyskany produkt poddaje się reakcji dwuazowania, a otrzymany związek dwuazowy sprzęga ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 2, w którym symbole X, Y i B mają wyżej podane znaczenia, następnie otrzymany barwnik dwuchlorotriazynowy poddaje się reakcji kondensacji, przy równomolowym stosunku reagentów z dwuaminą o ogólnym wzorze 3, w którym symbol D oznacza dwuwartościowy rodnik, korzystnie alkilen, zawierający co najmniej dwa atomy węgla, fenyl, naftył, dwufenyl, dwufenyloeter, dwufenylosiarczek, dwufenylosulfon, dwufenylomocznik, dwufenyloaminę i ich mono- lub dwusulfopochodne, a otrzymany tak związek poddaje się reakcji kondensacji z chlorkiem cyjanuru i kwasem N-alkilaminometanosulfonowym lub aminometanosulfonowym o ogólnym wzorze 4, w którym symbol R ma wyżej podane znaczenie.

T a b e l a

Przykład	Dwuamina	Składnik bierny	Dwuamina	Moderator
1	2	3	4	5
II	kwasy 1,3-fenylenodwuamino-4,6-dwusulfonowy	3-cyano-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	kwasy 1,3-fenylenodwuamino-4-sulfonowy	kwasy aminometanosulfonowy
III	„	3-aminokarbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„	„
IV	„	„	„	kwasy N-metyloaminometanosulfonowy
V	„	1,4-dwumetylo-3-cyano-6-hydroksypirydon-2	„	„
VI	„	„	„	kwasy aminometanosulfonowy
VII	„	1,4-dwumetylo-3-aminokarbonylo-6-hydroksypirydon-2	„	„
VIII	„	„	kwasy 1,4-fenylenodwuamino-2-sulfonowy	„
IX	„	„	„	kwasy N-metyloaminometanosulfonowy
X	kwasy 1,3-fenylenodwuamino-4,6-dwusulfonowy	1,4-dwumetylo-6-hydroksypirydon-2	kwasy 1,4-fenylenodwuamino-2-sulfonowy	kwasy N-metyloaminometanosulfonowy

1	2	3	4	5
XI	„	1-etylo-3-cyjano- 4-metylo-6-hy- droksypirydon-2	„	„
XII	„	„	„	kwas aminome- tanosulfonowy
XIII	„	„	kwas 1,3-feny- lenodwuamino- 4-sulfonowy	„
XIV	„	„	kwas 1,3-feny- lenodwuamino- 4,6-dwusulfo- nowy	„
XV	„	„	„	kwas N-mety- loaminometa- nosulfonowy
XVI	„	1-etylo-3-amino- karbonylo-4-me- tylo-6-hydroksy- pirydon-2	„	kwas aminome- tanosulfonowy
XVII	„	„	„	kwas N-mety- loaminometa- nosulfonowy
XVIII	„	„	kwas 1,3-feny- lenodwuamino- 4-sulfonowy	„
XIX	„	„	kwas 1,4-feny- lenodwuamino- 2-sulfonowy	„
XX	kwas 1,3-fe- nylenodwuami- no-4,6-dwu- sulfonowy	1-etylo-3-ami- nokarbonylo- 4-metylo-6-hy- droksypirydon-2	kwas 1,4-fenyle- nodwuamino-2- sulfonowy	kwas aminome- tanosulfonowy
XXI	„	„	kwas 1,4-fenyle- nodwuamino-2,5- dwusulfonowy	„
XXII	„	„	etylenodwuamina	„
XXIII	„	„	β -hydroksyetylo- etylenodwuamina	„
XXIV	„	„	1,4-fenylenodwu- amina	„
XXV	„	„	hydrazyna	„
XXVI	„	„	N-metylohydrazyna	„
XXVII	„	„	kwas 4,4'-dwuami- nodwufenyloami- no-2-sulfonowy	„
XXVIII	„	„	dwusulfobenzydyna	„
XXIX	„	„	kwas 4,4'-dwuami- nostilbeno-2,2'- dwusulfonowy	„
XXX	„	„	4,4'-dwuaminodwu- fenylosulfon	„

1	2	3	4	5
XXXI	„	„	4,4'-dwuaminodwu- fenylo-3,3'-dwi- sulfo-sulfon	„
XXXII	„	„	4,4'-dwuaminodwu- fenylomocznik	„
XXXIII	„	„	kw. 2,4-dwuamin- notolueno-5- sulfonowy	„
XXXIV	kw. 1,3-fe- nylenodwu- amino-4,6- dwusulfonowy	1-(β -hydroksy- etylo)-3-cyja- no-4-metylo-6- hydroksypiry- don-2	kw. 1,3-fenyle- nodwuamino-4- sulfonowy	kw. aminome- tanosulfonowy
XXXV	„	„	„	kw. N-mety- loaminometa- nosulfonowy
XXXVI	„	„	kw. 1,4-fenyle- nodwuamino-2- sulfonowy	„
XXXVII	„	„	„	kw. aminome- tanosulfonowy
XXXVIII	„	„	kw. 1,4-fenyle- nodwuamino-2,5- dwusulfonowy	„
XXXIX	„	„	kw. 1,3-fenyle- nodwuamino-4,6- dwusulfonowy	„
XL	„	1-(β -hydroksy- etylo)-3-amino- karbonylo-4-me- tylo-6-hydroksy- pirydon-2	„	„
XLI	„	„	kw. 1,3-fenyle- nodwuamino-4- sulfonowy	„
XLII	„	„	etylenodwuamina	„
XLIII	„	„	1,4-fenylodwu- amina	„
XLIV	„	„	β -hydroksyetylo- etylenodwuamina	„
XLV	kw. 1,3-fe- nylenodwu- amino-4,6- dwusulfonowy	1-(β -hydroksy- etylo)-3-ami- nokarbonylo-4- metylo-6-hy- droksypirydon-2	kw. 1,4-fenyle- nodwuamino-2- sulfonowy	kw. aminome- tanosulfonowy
XLVI	„	1-(β -hydroksy- etylo)-4-mety- lo-6-hydroksy- pirydon-2	„	„

	1	2	3	4	5
XLVII	„	„	„	kwasy 1,3-fenyle- nodwuamino-4- sulfonowy	„
XLVIII	„	„	kwasy 2,6-dwu- hydroksyizo- nikotynowy	„	„
XLIX	„	„	1-etylo-3-cyja- no-4-fenilo-6- hydroksypiry- don-2	„	„
L	kwasy 1,3-fe- nylenodwu- amino-4-sul- fonowy	„	3-aminokarbony- lo-4-metylo-6- hydroksypiry- don-2	kwasy 1,3-feny- lenodwuamino-4- sulfonowy	„
LI	„	„	„	„	kwasy N-mety- loaminometa- nosulfonowy
LII	„	„	„	kwasy 1,4-fenyle- nodwuamino-2- sulfonowy	„
LIII	„	„	„	„	kwasy aminome- tanosulfonowy
LIV	kwasy 1,3-fe- nylenodwuami- no-4-sulfono- wy	„	1-metylo-3-ami- nokarbonylo-4- metylo-6-hy- droksypirydon-2	kwasy 1,4-fenyle- nodwuamino-2- sulfonowy	kwasy aminome- tanosulfonowy
LV	„	„	„	kwasy 1,3-fenyle- nodwuamino-4- sulfonowy	„
LVI	„	„	1-etylo-3-cyja- no-4-metylo-6- hydroksypiry- don-2	„	„
LVII	„	„	1-etylo-3-ami- nokarbonylo-4- metylo-6-hydro- ksypirydon-2	„	„
LVIII	„	„	1-(β -hydroksy- etylo)-3-cyja- no-4-metylo-6- hydroksypiry- don-2	„	„
LIX	„	„	1-(β -hydroksy- etylo)-3-amino- karbonylo-4- metylo-6-hydro- ksypirydon-2	„	„
LX	kwasy 1,4-feny- lenodwuamino- 2-sulfonowy	„	„	„	„

1	2	3	4	5
LXI	„	„	„	kwasy N-metyloaminometanosulfonowe
LXII	kwasy 1,4-fenylenodwuamino-2,5-dwusulfonowe	1-(β-hydroksyetylo)-3-amino-karbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	kwasy 1,3-fenylenodwuamino-4-sulfonowe	kwasy aminometanosulfonowe
LXIII	„	1-(β-hydroksyetylo)-3-cyjan-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„	„
LXIV	„	„	„	kwasy N-metyloaminometanosulfonowe
LXV	„	1-(β-hydroksyetylo)-4-metylo-6-hydroksypirydon-2	„	„

