

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64433

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 04.VIII.1967 (P 122 049)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.I.1972

Kl. 22 a, 62/36

MKP C 09 b, 62/36

UKD

Współtwórcy wynalazku: Marian Russocki, Stanisław Wardyn,
Czesław Sosnowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych, rozpuszczalnych w wodzie, azowych barwników reaktywnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych, rozpuszczalnych w wodzie, azowych barwników reaktywnych metalizowanych typ 1:2 o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 , R^2 , R^3 i R^4 oznaczają grupy fenylenowe lub naftylenowe, zawierające łącznie co najmniej dwie grupy sulfonowego i mogące zawierać inne podstawniki, jak grupy nitrowa, karboksylowa, atom chloru, przy czym R^1 i R^4 oraz R^2 i R^3 mogą być jednakowe lub różne, R^5 i R^6 oznaczają atomy wodoru lub grupy alkilowe i mogą być jednakowe lub różne, Me oznacza atom kobaltu lub atom chromu, P^1 oznacza rodnik układu o niskiej reaktywności taki, jak reszta 3,5-dwucyjano-2(lub-6)-chloro-4-metylopirydylowa, a P^2 oznacza rodnik układu o wysokiej reaktywności, taki jak reszta dwuchloro-s-trójjazynylowa lub 5-cyjanodwuchloropirymidylowa.

Znane są rozpuszczalne w wodzie azowe barwniki metalizowane, typu 1:2, zawierające w metalizowanej cząsteczce barwnika dwa rodniki reaktywne, zdolne do reagowania z włóknem celulozowym, proteinowym i poliamidowym z wytworzeniem trwałego wiązania atomowego (kowalencyjnego). Reaktywność oraz w znacznie mniejszym stopniu również i inne własności tych barwników zależą przede wszystkim od rodzaju układu reaktywnego. Ze znanych heterocyklicznych układów reaktywnych najwyższą reaktywnością odznacza się układ s-trójjazynowy, najniższą — monoazy-

2

Wysoka reaktywność układu s-trójjazynowego, korzystna ze względu na łatwość przeprowadzania operacji ureaktywniania barwników opartych na tym układzie, staje się wysoce uciążliwa z racji podatności barwników cyjanurowych na hydrolizę z przechodzeniem w postać niereaktywną. Odwrotnie — znacznie niższa reaktywność układu monoazynowego stwarza niekiedy kłopoty w przeprowadzaniu do końca reakcji ureaktywniania barwników i półproduktów przeznaczonych do ich syntezy — zapewnia natomiast doskonałą trwałość barwników w czasie przechowywania nie tylko w stanie suchym, lecz również w postaci past i roztworów.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki zawierają w swej cząsteczce jako jedną część układu chromoforowego reaktywny układ o wysokim stopniu reaktywności, który stanowi trójjazynylowy układ reszt dwuchloro-s-trójjazynylowej lub dwuazynylowej reszty 5-cyjanodwuchloropirymidylowej. Jako drugą część układu chromoforowego barwniki te zawierają w swej cząsteczce reaktywny układ o stosunkowo małej reaktywności, który stanowi monoazynylowy układ reszty 3,5-dwucyjano-2(lub 6)-chloro-4-metylopirydylowej. Taka budowa cząsteczki barwnika pozwala na uniknięcie ujemnych skutków stosowania każdego z wymienionych układów reaktywnych indywidualnie — przy jednoczesnym połą-

czeniu dodatnich stron każdego z oddzielnych związków.

Barwniki te otrzymuje się na drodze dwuetapowej kondensacji rozpuszczalnego w wodzie barwnika azowego metalizowanego, typu 1:2, o ogólnym wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, z dwoma układami reaktywnymi o różnej reaktywności.

Kondensację przeprowadza się w znany sposób w środowisku wodnym lub wodno-rozpuszczalnikowym, przy czym najpierw kondensuje się barwnik o wzorze 2 z układem o niskiej reaktywności typu układu monoazynowego takim, jak 3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloro-4-metylopirydyna, stosując do kondensacji ilość związku o niskiej reaktywności, równoważną połowie ilości zdolnych do kondensacji wolnych grup aminowych, zawartych w związku o wzorze 2. Następnie kondensuje się produkt pierwszej kondensacji, ewentualnie po jego wydzieleniu ze środowiska reakcji, do zaniku wolnych grup aminowych, z układem reaktywnym o wysokiej reaktywności typu układu s-trójazynowego lub dwuazynowego takim, jak chlorek cyjanuru względnie 5-cyjanotrójchloropirymidyna. Zarówno układ o niskiej, jak i układ o wysokiej reaktywności winny poza zdolnością wiązania się z barwnikiem posiadać zdolność tworzenia chemicznych wiązań z włóknem celulozowym, proteinowym lub poliamidowym.

Sposobem według wynalazku można poddawać ureaktywnianiu zarówno barwnik kobaltowany lub barwnik chromowany, jak i mieszaninę obu tych kompleksów jednocześnie w dowolnym stosunku.

Otrzymywane sposobem według wynalazku barwniki barwią włókno celulozowe, proteinowe i poliamidowe w sposób trwały.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając zakresu jego stosowania, następujące przykłady, w których procenty oznaczają procenty wagowe:

Przykład I. 55,2 g kompleksu chromowego typu 1:2, otrzymanego w znany sposób przez chromowanie barwnika monoazynowego, wytworzonego na drodze sprzęgania zdwuazowanego 4-nitro-2-aminofenolu z solą dwusodową kwasu 1-naftolo-8-amino-3,6-dwusulfonowego oraz 55,5 g analogicznego kompleksu kobaltowego, otrzymanego podobnie w znany sposób, rozpuszcza się w 500 ml wody. Wartość pH roztworu doprowadza się następnie przy pomocy węgla sodowego lub kwasu solnego do 7, podgrzewa roztwór do temperatury 85°, dodaje 25,5 g 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyny i miesza w temperaturze 84—86° w ciągu 8—10 godzin, utrzymując wartość pH w granicach 6—7 przez stopniowe dodawanie węgla sodowego.

Ogrzewanie przerywa się z chwilą, gdy analiza na zawartość grup aminowych, wykonana przez dwuazowanie, wykaże obecność 0,1 gramorównoważnika grupy aminowej. Roztwór oziębia się następnie z zewnątrz lodem do temperatury 0—5° i przelewa całość do zlewki o pojemności 1 l, zawierającej przygotowaną uprzednio zawieszinę 18,5 g chlorku cyjanuru w 100 ml wody o temperaturze 0—3°.

Masę reakcyjną miesza się w dalszym ciągu utrzymując temperaturę w granicach 0—5°, a pH w granicach 6,5—7, w ciągu około 2—3 godzin, to znaczy do momentu, gdy badana na zawartość wolnych grup aminowych próbka nie będzie już zużywała azotynu. Do roztworu dodaje się następnie 14 g 25%-owej wody amoniakalnej, podgrzewa całość do temperatury 35—40° i miesza w tej temperaturze do momentu osiągnięcia wartości pH = 7, to znaczy w ciągu około 2—3 godzin. Roztwór przesącza się i odparowuje do sucha w parownicy na łaźni wodnej o temperaturze 60—70°. Otrzymuje się około 140 g barwnika, barwiącego włókna celulozowe, proteinowe i poliamidowe w sposób trwały na kolor czarny.

Przykład II. 111 g kompleksu kobaltowego typu 1:2, otrzymanego sposobem podanym w przykładzie I, rozpuszcza się w 500 ml wody. Roztwór zobojętnia się do pH = 7 i postępuje dalej, jak w przykładzie I, to znaczy kondensuje się kompleks kobaltowy najpierw z 25,5 g 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyny, a następnie z 18,5 g chlorku cyjanuru w warunkach, podanych w przykładzie I. Otrzymuje się około 140 g barwnika, barwiącego wyżej wymienione włókna na kolor czarny z czerwonym odcieniem lub — przy zastosowaniu niskiego stężenia barwnika w kąpieli barwiącej — na kolor perłowszary.

Przykład III. Analogiczną co do ilości i składu mieszaninę kompleksów chromowego i kobaltowego, otrzymaną sposobem podanym w przykładzie I, kondensuje się najpierw w warunkach, opisanych w przykładzie I, z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną. Następnie — po oziębieniu całości do temperatury 30—35° — dodaje się 20,8 g 2,4,6-trójkloro-5-cyjanopirymidyny i miesza całość w temperaturze 30—35° w ciągu 4—5 godzin, utrzymując pH roztworu w granicach 6—7. Otrzymany roztwór przesącza się, a przesącz odparowuje do sucha na łaźni wodnej w temperaturze 60—70°. Otrzymuje się około 140 g barwnika, barwiącego wyżej wymienione włókna w sposób trwały na kolor czarny.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I, stosując zamiast mieszaniny kompleksów chromowego i kobaltowego, 110,4 g kompleksu chromowego. Otrzymuje się około 140 g barwnika, barwiącego wyżej wymienione włókna w sposób trwały na kolor szary z odcieniem niebieskim.

Przykład V. 61 g kompleksu kobaltowego typu 1:2, otrzymanego w znany sposób przez kobaltowanie barwnika monoazynowego, powstałego w wyniku sprzęgania kwasu 6-nitro-1,2-dwuazooksynaftaleno-4-sulfonowego z solą sodową kwasu 1-naftolo-6-amino-3-sulfonowego oraz 60,7 g analogicznego kompleksu chromowego, otrzymanego podobnie w znany sposób, rozpuszcza się w 500 ml wody i kondensuje najpierw z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną, a potem z chlorkiem cyjanuru w sposób podany w przykładzie I. Otrzymuje się 150 g barwnika, barwiącego wyżej wymienione włókna w sposób trwały na kolor czarny.

Przykład VI. Analogiczną co do ilości i składu mieszaninę kompleksów kobaltowego i chromo-

wego, otrzymaną sposobem podanym w przykładzie V, kondensuje się najpierw z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną, a następnie z 2,4,6-trójkloro-5-cyanopirydyną w sposób podany w przykładzie III. Otrzymuje się 150 g barwnika, barwiącego wyżej wymienione włókna w sposób trwały na kolor czarny.

Przykład VII. 121,4 g kompleksu chromowego typu 1:2, otrzymanego w znany sposób przez chromowanie barwnika monoazowego, wytworzonego w wyniku sprzęgania kwasu 6-nitro-1,2-dwuzooksynaftaleno-4-sulfonowego z solą sodową kwasu 1-naftolo-7-amino-3-sulfonowego, kondensuje się najpierw z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną, a następnie z chlorkiem cyjanuru w sposób podany w przykładzie I. Otrzymuje się 150 g barwnika, barwiącego wyżej wymienione włókna w sposób trwały na kolor czarny o zielonkawym odcieniu.

Przykład VIII. 122,6 g kompleksu kobaltowego typu 1:2, otrzymanego w znany sposób przez kobaltowanie barwnika monoazowego, wytworzonego w wyniku sprzęgania z dwuazowanego kwasu 2-amino-1-fenolo-4-sulfonowego z solą dwusodową kwasu 1-naftolo-8-amino-3,6'-dwusulfonowego, kondensuje się w sposób podany w przykładzie I najpierw z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną, a następnie z chlorkiem cyjanuru. Otrzymuje się 150 g barwnika, barwiącego wyżej wymienione włókna w sposób trwały na kolor fioletowy.

Przykład IX. 139,4 g kompleksu kobaltowego typu 1:2, otrzymanego w znany sposób przez kobaltowanie barwnika monoazowego, wytworzonego w wyniku sprzęgania zdwuazowanego kwasu 1-fenilo-2-amino-6-chloro-4-sulfonowego z solą dwusodową kwasu 1-naftolo-8-amino-3,6'-dwusulfonowego, kondensuje się najpierw w sposób podany w przykładzie I z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną, a następnie z chlorkiem cyjanuru. Otrzymuje się 158 g barwnika, barwiącego wyżej wymienione włókna w sposób trwały na kolor szaroniebieski.

Przykład X. Postępuje się, jak w przykładzie IX, stosując zamiast chlorku cyjanuru 2,4,6-trójkloro-5-cyanopirymidynę.

Przykład XI. 123 g kompleksu kobaltowego typu 1:2, otrzymanego w znany sposób przez kobaltowanie mieszaniny, sporządzonej w stosunku wagowym jak 1:1, barwnika monoazowego otrzymanego przez sprzęganie kwasu 6-nitro-1,2-dwuzooksynaftaleno-4-sulfonowego z solą sodową kwasu 1-naftolo-6-N-metyloamino-3-sulfonowego oraz barwnika monoazowego wytworzonego na drodze sprzęgania kwasu 6-nitro-1,2-dwuzooksynaftaleno-4-sulfonowego z solą sodową kwasu 1-naftolo-6-amino-3-sulfonowego, kondensuje się najpierw z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną, a następnie z chlorkiem cyjanuru w sposób podany w przykładzie I. Otrzymuje się 152 g barwnika, barwiącego wyżej wymienione włókna w sposób trwały na kolor fioletowoszary.

Przykład XII. 122,7 g kompleksu chromowego typu 1:2, otrzymanego w znany sposób przez chromowanie analogicznej do ilości i składu mie-

szaniny barwników monoazowych, podanej w przykładzie XI, kondensuje się najpierw z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną, a następnie z chlorkiem cyjanuru w sposób podany w przykładzie I. Otrzymuje się 151 g barwnika, barwiącego wyżej wymienione włókna w sposób trwały na kolor zielonkawoszary.

Przykład XIII. Mieszaninę 61,5 g kompleksu kobaltowego, otrzymanego sposobem podanym w przykładzie XI oraz 61,3 g kompleksu chromowego, otrzymanego sposobem podanym w przykładzie XII, kondensuje się najpierw z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną, a następnie z chlorkiem cyjanuru w sposób podany w przykładzie I. Otrzymuje się 151 g barwnika, barwiącego wyżej wymienione włókna w sposób trwały na kolor czarny.

Przykład XIV. 81,6 g kompleksu chromowego typu 1:2, otrzymanego w znany sposób przez chromowanie barwnika monoazowego, wytworzonego na drodze sprzęgania zdwuazowanego o-aminofenolu z solą sodową kwasu 1-naftolo-6-amino-3-sulfonowego, kondensuje się najpierw z 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyną, a następnie z chlorkiem cyjanuru w sposób podany w przykładzie I. Otrzymuje się 110 g barwnika, barwiącego wyżej wymienione włókna w sposób trwały na kolor brunatnofioletowy.

Przykład XV. 87 g soli dwusodowej kompleksu chromowego typu 1:2, otrzymanego w znany sposób przez chromowanie barwnika monoazowego, wytworzonego na drodze sprzęgania zdwuazowanego kwasu antranilowego z kwasem 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowym rozpuszcza się w 2 l wody i kondensuje sposobem podanym w przykładzie I najpierw z 25,5 g 4-metylo-3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloropirydyny, a następnie z 18,5 g chlorku cyjanuru. Otrzymuje się 140 g barwnika, barwiącego wyżej wymienione włókna w sposób trwały na kolor brunatny.

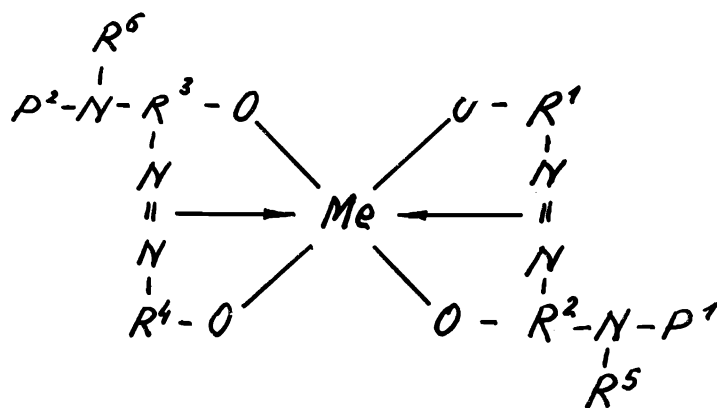
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych, rozpuszczalnych w wodzie azowych barwników reaktywnych metalizowanych typu 1:2 o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 , R^2 , R^3 i R^4 oznaczają grupy fenylenowe lub naftylenowe, zawierające łącznie co najmniej dwie grupy sulfonowe i mogące zawierać inne podstawniki, jak grupy nitrowa, karboksylowa, atom chloru, przy czym R^1 i R^4 oraz R^2 i R^3 mogą być jednakowe lub różne, R^5 i R^6 oznaczają atomy wodoru lub grupy alkilowe i mogą być jednakowe lub różne, Me oznacza atom kobaltu lub atom chromu, P^1 oznacza rodnik układu o niskiej reaktywności taki, jak reszta 3,5-dwucyjano-2(lub-6)-chloro-4-metylopirydylowa, a P^2 oznacza rodnik układu o wysokiej reaktywności taki, jak reszta dwuchloro-s-trójjazynylowa lub 5-cyanodwuchloropirymidyłowa, **znamienny tym**, że rozpuszczalny w wodzie barwnik azowy metalizowany typu 1:2, o wzorze ogólnym 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, kondensuje się najpierw z równoważną połowie ilości zdolnych do kondensacji wolnych grup aminowych

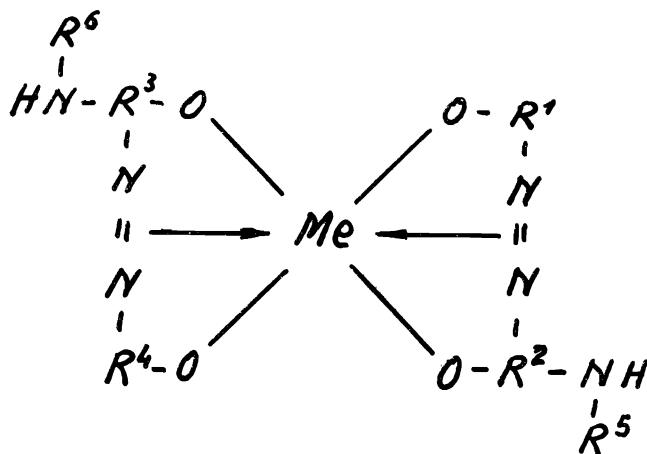
ilością 3,5-dwucyjano-2,6-dwuchloro-4-metylopirydyny, a następnie do zaniku wolnych grup aminowych z chlorkiem cyjanuru względnie 5-cyjano-tróchloropirymidyną.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

jako barwnik o wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, stosuje się barwnik kobaltowany lub barwnik chromowany albo mieszaninę obu tych kompleksów jednocześnie w dowolnym stosunku.



Wzór 1



Wzór 2