



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80-08-30 (P. 226520)

Int. Cl.⁴ C09B 62/08

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82-03-15

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 31

Twórcy wynalazku: Janina Gronowska, Mirosław Kazimierczak,
Ryszard Czołpiński, Wacława Niwińska,
Krystyna Wielgus

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
Toruń (Polska)

Sposób wytwarzania nowych rozpuszczalnych w wodzie reaktywnych barwników azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych reaktywnych barwników azowych o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę sulfonową, karboksylową, R_2 oznacza barwnik azowy, R_3 oznacza atom węgla lub chlorowca, grupę metylową, alkoksyłową, R_4 i R_5 oznaczają jednocześnie atom wodoru lub resztę alkoholi alifatycznych, a n liczbę od 1—4.

Barwniki wytworzone sposobem według wynalazku mają szerokie zastosowanie do farbowania celulozowych materiałów tekstylnych, takich jak bawełna, len, jedwab wiskozowy oraz materiałów proteinowych jak wełna, włókna poliamidowe.

Znane są i szeroko stosowane rozpuszczalne w wodzie reaktywne barwniki azowe, w których reaktywne ugrupowania chlorotriazynyłowe zmodyfikowane jest grupami aminowymi lub feniloaminowymi, albo alkilofeniloaminowymi oraz resztami kwasów aminoetylenosulfonowych lub karboksylowych.

Sposób wytwarzania tych związków polega również na poddaniu pochodnej dwuhydroksazolo-pirydonu-6 reakcji alkalicznej hydrolizy i sprzęgnięcia otrzymanego związku ze zdwuazowanym produktem kondensacji 2,4,6-trójkloro-s-triazyny z dwuaminową pochodną benzenu zawierającą co najmniej jedną grupę sulfonową.

Wytworzony barwnik dwuchlorotriazynyłowy poddaje się procesowi kondensacji z fenolem lub alkilofenolem.

Stwierdzono, że przez wprowadzenie do cząsteczki barwnika reaktywnego jako moderatora pochodnych

2

aminobenzenosulfoamidowych uzyskuje się nowe barwniki, odznaczające się wysoką reaktywnością i stopniem związania barwnika oraz bardzo dobrą odpornością na obróbkę moką.

Według wynalazku rozpuszczalne w wodzie nowe reaktywne barwniki azowe o ogólnym wzorze 1 wytwarza się w wyniku reakcji kondensacji związku o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 i n mają wyżej podane znaczenie, z aminami aromatycznymi o ogólnym wzorze 3, w którym R_3 , R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie. Proces kondensacji prowadzi się w obecności związków wiążących kwas, korzystnie 20% roztworu sody w temperaturze 40—60°C przy pH = 7,5—8,5.

Związki wyjściowe o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 i n mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się poddając reakcji kondensacji barwnik monoazowy o ogólnym wzorze 4, w którym R_1 , R_2 i n mają wyżej podane znaczenie, z 2,4,6-trójkloro-s-triazyną. Związki o ogólnym wzorze 2 wytwarza się również przez skondensowanie składnika biernego zawierającego grupę aminową z 2,4,6-trójkloro-s-triazyną, a następnie przez sprzęgnięcie otrzymanego związku chlorotriazynyłowego ze składnikiem czynnym, albo też przez skondensowanie dwuaminy składnika czynnego z 2,4,6-trójkloro-s-triazyną, a następnie zdwuazowanie po kondensacji i sprzęgnięcie otrzymanego związku chlorotriazynyłowego ze składnikiem biernym.

Procesy kondensacji z 2,4,6-trójkloro-s-triazyną pro-

wadzi się w znany sposób w obecności związków wiążących kwas, korzystnie 20% roztworu sody, w temperaturze 0–10°C i pH=5–7,5. Przedmiotowe barwniki azowe wydzielają się w znany sposób me-

todą suszenia rozpyłowego lub strącania barwnika w postaci jego soli sodowej przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej chlorku sodowego i odsączenie oraz wysuszenie powstałego osadu.

Tablica

Tablica podaje dalsze przykłady syntezy barwników wytworzonych sposobem według wynalazku zilustrowanym w przykładach I–V. Kolory wybarwień uzyskano na włóknie celulozowym.

Przykład	Składnik czynny barwnika	Składnik bierny barwnika	Moderator	Kolor
1	2	3	4	5
VI	kwas 1-amino-3-acetyloaminobenzene-6-sulfonowy	1-(4'-sulfofenilo)-3-karbo-kypirazon-5	N-etanol-sulfoamido-m-anilina	czerwonożółty
VII	kwas 1-amino-3-acetyloaminobenzene-6-sulfonowy	kwas 2-hydroksynaftaleno-6,8-dwusulfonowy	N,N-dwuetanol-sulfoamido-p-anilina	oranżowy
VIII	kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	kwas 2-N-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	N,N-dwuetanol-sulfoamido-p-anilina	czerwonooranżowy
IX	kwas 4-aminoacetanilido-2-sulfonowy	kwas 1-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowy	N-etanol-sulfo-amido-p-anilina	szkarłatny
X	kwas 1-aminobenzene-2-sulfonowy	1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	N,N-dwuetanol-sulfo-amido-p-anilina	czerwony
XI	kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	N,N-dwuetanol-sulfo-amido p-anilina	czerwony
XII	aminobenzen	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	N,N-dwuetanol-sulfo-amido p-anilina	niebiesko-czerwony
XIII	kwas 1-metylo-4-aminobenzene-2-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	N,N-dwuetanol-sulfo-amido p-anilina	mocno niebiesko-czerwony
XIV	kwas 1-amino-2-metylobenzene-4-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	N,N-dwuetanol-sulfo-amido p-anilina	niebieskoczerwony
XV	kwas 1-aminobenzene-4-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	N-etanol-sulfoamido-p-anilina	niebieskoczarny
XVI	kwas-4-aminoazobenzene-3,4-dwusulfonowy	kwas 2 [4'-amino-2'-sulfofenilo-(1')-azo-8]-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	N,N-dwuetanol-amido m-anilina	czarny

Wytworzone sposobem według wynalazku barwniki charakteryzują się wysoką reaktywnością przy równoczesnym stopniu związania z włóknem wynoszącym 75–80%. Ponadto wykazują one wysoką czystość odcieni, bardzo dobrą trwałość na światło i bardzo dużą odporność na obróbkę moką.

Przedmiot wynalazku bliżej objaśniają poniższe przykłady, w których części podano wagowo.

Przykład I. 0,1 mola barwnika azowego o ogólnym wzorze 4, otrzymanego przez dwuazowanie kwasu 1-amino-3-acetyloamino-6-sulfonowego i sprzęgnięcie otrzymanego dwuazozwiązku 1(2',5'-dwuchloro-4'-sulfofenilo)-3-metylopirazonu-5 i zmydlenie grupy acetylowej w pozycji 3 ogólnie znanymi metodami, rozpuszcza się w 400 częściach wody i kondensuje z 18,4 częściami 2,4,6-trójkloro-s-triazyny rozpuszczonej w mieszaninie składającej się z 50 częściami wody,

200 części lodu i 2 części środka emulgującego np.: siarczanowanych alkoholi tłuszczowych w postaci soli sodowej.

Proces kondensacji prowadzi się przez okres 1–2 godzin przy pH=5–7,5 w temperaturze 0–5°C stosując do zobojętniania wydzielającego się w środowisku reakcji kwasu solnego 20%-owy roztwór sody. Następnie do produktu pierwszej kondensacji dodaje się 22 części N,N-dwuetanol-sulfoamidu p-aniliny rozpuszczonej w 200 częściach wody o temperaturze 60°C prowadząc drugą kondensację w temperaturze 40–60°C w czasie 6–8 godz. przy pH=7,5–8,5. Do zobojętniania wydzielającego się kwasu solnego stosuje się 20%-owy roztwór sody. Otrzymany barwnik wysala się z mieszaniny poreakcyjnej dodając 120 części chlorku potasowego, a następnie wydzielają przez ochłodzenie do 25°C, odfiltrowanie i wysuszenie

w temperaturze 70—80°C. Barwnik może być również wydzielony z mieszaniny poreakcyjnej bez wysolenia przez wysuszenie na suszarni rozpyłowej.

W wyniku przeprowadzonej syntezy otrzymuje się 80 części barwnika utrwalającego się na włóknie celulozowym na kolor zielonkawożółty z wydajnością barwienia 80% najkorzystniej wobec 100 g kwaśnego węgla sodowego na 1 kg barwnika.

Przykład II. 18,8 części kwasu m-fenylendwuamino-p-sulfonowego rozpuszcza się w 200 częściach wody i kondensuje z 18,4 częściami 2,4,6-trójkloro-s-triazyny, a następnie dwuazuje i sprzęga z 32,2 częściami 1(2',5'-dwuchloro-4'-sulfofenylo)-3-metylopirazolu-5 znanymi metodami. Otrzymany barwnik o ogólnym wzorze 2 poddaje się reakcji kondensacji z 22 częściami N,N-dwuetanolo-sulfoamidu p-aniliny w sposób jak w przykładzie I. W wyniku reakcji otrzymuje się 80 części barwnika reaktywnego o ogólnym wzorze 1 utrwalającego się na włóknie celulozowym z wydajnością 75% na kolor zielonkawo-żółty. Proces wybarwienia włókna prowadzi się wobec 100 g kwaśnego węgla sodowego na 1 kg barwnika.

Przykład III. 0,1 mola barwnika azowego otrzymanego przez sprzęganie dwuazozwiązku kwasu 1-aminobenzeno-2-sulfonowego z kwasem 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowym kondensuje się jak w przykładzie I z 18,4 częściami 2,4,6-trójkloro-s-triazyny. Otrzymany barwnik azowy kondensuje się powtórnie z 22,0 częściami N,N-dwuetanolo-sulfoamidem p-aniliny zachowując warunki reakcji identyczne jak w przykładzie I. W wyniku syntezy otrzymuje się 85 części barwnika reaktywnego utrwalającego się na włóknie celulozowym z 80% wydajnością na kolor żółto-czerwony. Proces wybarwienia prowadzi się najkorzystniej wobec 100 g kwaśnego węgla sodowego na 1 kg barwnika.

Przykład IV. 31,9 części kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowego kondensuje się jak w przykładzie I z 18,4 częściami 2,4,6-trójkloro-s-triazyny i następnie sprzęga z dwuazozwią-

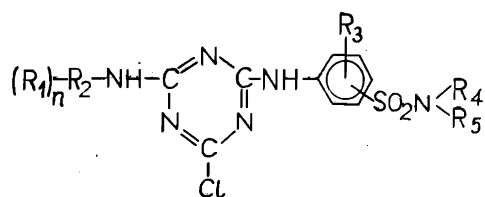
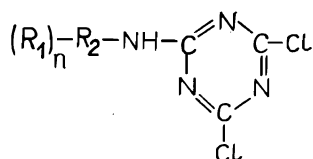
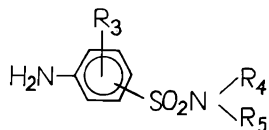
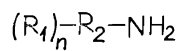
kiem kwasu 1-aminobenzeno-2-sulfonowego znanymi metodami. Otrzymany związek kondensuje się z 22 częściami N,N-dwuetanolo-sulfoamido-p-aniliny. W wyniku syntezy otrzymuje się 85 części barwnika reaktywnego o ogólnym wzorze 1 utrwalającego się na włóknie celulozowym z wydajnością 80% na kolor żółto-czerwony. Proces wybarwienia włókna prowadzi się wobec 100 g kwaśnego węgla sodowego na 1 kg barwnika.

Przykład V. 0,1 mola barwnika azowego otrzymanego przez sprzęganie dwuazozwiązku kwasu 1-aminobenzeno-2-sulfonowego z kwasem 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowego oraz po zmydleniu grupy acylowej w pozycji 1 znanymi metodami, kondensuje się z 2,4,6-trójkloro-s-triazyną i N,N-dwuetanolo-sulfoamido-p-aniliną analogicznie jak w przykładzie II. W wyniku syntezy otrzymuje się 85 części barwnika reaktywnego o ogólnym wzorze 1 utrwalającego się na włóknie celulozowym z wydajnością 80% na kolor żółto-czerwony. Proces wybarwienia włókna prowadzi się wobec 100 g kwaśnego węgla sodowego na 1 kg barwnika.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych rozpuszczalnych w wodzie reaktywnych barwników azowych o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę sulfonową, karboksylową, R_2 oznacza barwnik azowy, R_3 oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę metylową, alkoksylową, R_4 i R_5 oznaczają jednocześnie atom wodoru lub resztę alkoholu ~~alifatycznego~~, a n liczbę od 1—4, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 i n mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji kondensacji z aminami aromatycznymi o ogólnym wzorze 3, w którym R_3 , R_4 i R_5 mają wyżej podane znaczenie, w obecności związków wiążących kwas.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję kondensacji prowadzi się przy $pH=7,5-8,5$, korzystnie w obecności wodnego roztworu sody.

**WZÓR 1****WZÓR 2****WZÓR 3****WZÓR 4**