



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22 a, 43/16

Zgłoszono: 07.VII.1966 (P 115 480)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 09 b, 43/16

Opublikowano: 10.VII.1970

UKD

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

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie reaktywnych barwników azowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie reaktywnych barwników azowych, zawierających grupy triazynowe podstawione w pozycji 1, 3, 5 chlorowcem charakteryzujących się dużym powinowactwem do włókna i bardzo dobrą wydajnością wybarwienia.

Znane jest stosowanie barwników, zawierających pierścienie 1, 3, 5-tróchlorowcotriazynowe do barwienia włókien zawierających grupy wodorotlenowe, a w szczególności włókien celulozowych, takich jak bawełna i jedwab wiskozowy.

Barwniki te łatwo utrwalają się na wymienionych włóknach wykazując odporność na mokrą obróbkę, ponieważ grupa 1, 3, 5-tróchlorowcotriazynowa jest zdolna szczególnie w podwyższonych temperaturach i w obecności środków wiążących kwasy, do reakcji z grupą wodorotlenową cząsteczki celulozy.

Do tego celu stosuje się barwniki w postaci wodnych roztworów lub wodnych past do druku, jednak z powodu ubocznej reakcji grupy 1, 3, 5-tróchlorowcotriazynowej z wodą zamiast z cząsteczką celulozy, znaczna część barwnika nie utrwała się na włóknie. Konieczne jest wobec tego stosowanie nadmiaru barwnika oraz pranie tkaniny po barwieniu czy drukowaniu we wrzącym roztworze mydła. Ubytek barwnika oraz konieczność przeprowadzania dodatkowej obróbki powoduje, że proces barwienia czy drukowania jest

2

bardziej kosztowny, szczególnie gdy są pożądane głębokie odcienie.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie reaktywnych barwników zawierających grupy triazynowe podstawione w pozycji 1, 3, 5 chlorowcem, o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza dwuwartościowy rodnik benzenowy lub naftalenowy, ewentualnie podstawiony, B oznacza dwuwartościowy karbocykliczny rodnik aromatyczny, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, X oznacza grupę metylową, karboksylową lub karboalkoksylową o 1—4 atomach węgla w rodniku alkoksylowym, Y oznacza atom chloru lub bromu a Z oznacza atom chloru lub bromu lub grupę aminową ewentualnie podstawioną lub grupę alkoksylową ewentualnie w postaci kompleksów tych barwników z miedzią, o ogólnym wzorze 1a, w którym A, B, R, X, Y i Z mają wyżej podane znaczenie.

Jako przykłady rodników o symbolu A wymienia się: sulfofenylen-1, 3, karboksyfenylen-1,4, sulfofenylen-1,4, fenylen-1,3, fenylen-1,4, 4,8-dwusulfonaftylen-2,6 chlorofenylen-1,4, metoksyfenylen-1,4 i karboksyfenylen-1,3.

Jako przykłady rodników o symbolu B wymienia się: 2,2'-dwusulfodwufenylen-4,4' dwufenylen-4,4' fenylen-1,3, fenylen-1,4, 3,3'-dwuchlorodwufenylen-4,4' 3,3' dwumetylodwufenylen-4,4', 4,4'-

dwufenylenometan i 2,2'-dwusulfodwufelylono-4,4'-etylen.

Jako przykłady podstawionych grup aminowych oznaczonych symbolem Z wymienia się: grupy anilinowe, a w szczególności grupy jedno- i dwusulfoanilinowe, np. 3,5-dwusulfoanilinową, 2,5-dwusulfoanilinową, 2-, 3- i 4-sulfoanilinowe i 4,5-dwusulfo-2-metyloanilinową.

Szczególnie korzystnymi barwnikami są związki o wzorze 1 lub o wzorze 1a w których A oznacza sulfofenylen, a szczególnie 2-sulfofenylen-1,4, B oznacza 2,2'-dwusulfodwufenylen-4,4', X oznacza grupę $-CO_2H$, a Z oznacza grupę dwusulfoanilinową, ponieważ z takich barwników można sporządzić druki o bardzo głębokich odcieniach, uzyskując ponadto, wysoką wydajność procesu.

Zgodnie z wynalazkiem, nowe, rozpuszczalne w wodzie reaktywne barwniki azowe o wzorze 1 lub o wzorze 1a wytwarza się przez poddanie reakcji związku o wzorze 2, w którym A, B, R i X mają wyżej podane znaczenie ewentualnie w postaci jego kompleksu z miedzią o wzorze 2a z 1,3,5-podstawioną triazyną o wzorze 3, w którym Y i Z mają wyżej podane znaczenie przy czym reagenty stosuje się w stosunku molowym 1:2, albo przez poddanie reakcji związku o wzorze 4, w którym A, B, R, X i Y mają wyżej podane znaczenie lub jego kompleksu z miedzią o wzorze 4a z amino- lub hydroksyzwiązkiem w stosunku molowym 1:2 w celu wymiany jednego atomu chloru lub bromu przy każdym pierścieniu triazynowym na grupę aminową ewentualnie podstawioną lub grupę alkylową, lub przez zdwuazowanie dwu moli aminy aromatycznej o wzorze 5, w którym A, R, Y i Z mają wyżej podane znaczenie i sprzęgnięcie otrzymanego związku dwuazoniowego ze składnikiem biernym o wzorze 6, w którym B i X mają wyżej podane znaczenie przy zastosowaniu reagentów w stosunku molowym 2:1.

Związki o ogólnym wzorze 2 otrzymuje się przez zdwuazowanie 2 moli dwuazowego składnika szeregu benzenowego lub naftalenowego mającego dodatkowo przy grupie aminowej dwuazowanej drugą grupę aminową ewentualnie z jednym podstawnikiem lub grupę dającą się przekształcić w dalszym procesie na grupę aminową ewentualnie podstawioną z jednym podstawnikiem, a następnie sprzęgnięcie tego związku z 1 molem składnika biernego o ogólnym wzorze 6 w celu otrzymania związku dwuazowego o wzorze 2 zawierającego dwie grupy aminowe ewentualnie z jednym podstawnikiem lub otrzymania związku dwuazowego zawierającego grupy dające się przekształcić w grupy aminowe ewentualnie z jednym podstawnikiem, np. przez hydrolizę lub redukcję. Związki kompleksowe z miedzią wytwarza się przez poddanie związku o wzorze 2 metalizacji solami miedzi.

Związki o wzorze 4 i ich kompleksy z miedzią wytwarza się przez poddanie reakcji związku o wzorze 2 lub jego kompleksu z miedzią, z podwójną ilością w stosunku molowym chlorku lub bromku cyjanurowego. Barwniki według wynalazku można stosować do barwienia lub drukowania rozmaitych tkanin. Są one szczególnie ko-

rzystne jako reaktywne barwniki dla celulozy, z którą reagują z dużą wydajnością w obecności czynników wiążących kwas.

Poniższe przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek nie ograniczając jego zakresu. Podane części są częściami wagowymi.

Przykład I. Obojętny roztwór 19,2 części kwasu m-fenylenodwuamino-o-sulfonowego w 250 częściach wody dodaje się mieszając w ciągu 30 minut w temperaturze 5°C do zawiesiny 18,9 części chlorku cyjanurowego w 50 częściach acetonu i 200 częściach wody ochłodzonej do 0°C. Po 45 minutach mieszania w temperaturze około 5°C masę reakcyjną zobojętnia się i dodaje do niej obojętny roztwór 25,3 części kwasu anilindwusulfonowego-3,5 w 100 częściach wody, a temperaturę podnosi do 35°C. Masę reakcyjną miesza się w ciągu 4 godzin utrzymując wartość pH w granicach 6,5 przez dodawanie 2n roztworu węglanu sodowego, następnie przesącza, schładza do temperatury poniżej 5°C i dodaje roztwór 7,0 części azotynu sodowego w 20 częściach wody, a następnie 25 części stężonego kwasu solnego.

Po jednogodzinnym mieszanii w temperaturze nieprzekraczającej 5°C, nadmiar kwasu azotawego usuwa się przez dodatek wodnego roztworu kwasu amidosulfonowego. Powstały roztwór dodaje się w ciągu 30 minut do obojętnego roztworu 25,3 części kwasu 4,4'-bis-(3"-metylopirazolon-5"-ylo-1")-dwufenyldwusulfonowego-2,2' w 400 częściach wody w temperaturze około 5°C, utrzymując wartość pH około 6,5 przez jednoczesne dodawanie roztworu wodorotlenku sodowego. Po 20 godzinach mieszania dodaje się 40 części soli kuchennej, barwnik odsącza, przemywa roztworem soli kuchennej i suszy w powietrzu. Barwi on celulozę na kolor pomarańczowy.

Przykład II. Obojętny roztwór wodny 28,8 części kwasu 5-acetyloamino-2-aminobenzoowego w 1000 częściach wody schładza się do temperatury poniżej 10°C i dodaje roztwór 14 części azotynu sodowego w 100 częściach wody, a następnie 60 części stężonego kwasu solnego (d. 1,18) i 40 części lodu. Po mieszanii w ciągu 30 minut w temperaturze poniżej 5°C nadmiar kwasu azotawego usuwa się przez dodanie roztworu kwasu amidosulfonowego, a mieszaninę dodaje się w ciągu 30 minut do obojętnego roztworu 50,6 części kwasu 4,4'-bis-(3"-metylopirazolon-5"-ylo-1")-dwufenyldwusulfonowego-2,2' w 1600 częściach wody utrzymując wartość pH około 7,5 przez jednoczesne dodawanie roztworu wodorotlenku sodowego. Po zakończeniu sprzęgania dodaje się 100 części soli kuchennej, osad odsącza i miesza w temperaturze 100°C w ciągu 2 godzin w 2000 częściach 2 n roztworu wodorotlenku sodowego. Po ochłodzeniu i zobojętnieniu produkt odsącza się i suszy. Zawiesinę zawierającą 24,2 części tego produktu w 1500 częściach wody miesza się w temperaturze 65°C, ustala wartość pH = 6,5 przez dodanie lodowatego kwasu octowego, a następnie dodaje roztwór 4,2 części uwodnionego siarczanu miedziowego w 130 częściach wody i miesza początkowo w temperaturze 65°C w ciągu 1 godziny, a następnie w ciągu 18 godzin w temperaturze

pokojujowej. Produkt odsącza się, przemywa wodą i suszy.

Obojętny roztwór 5,1 części kwasu anilinodwusulfonowego-3,5 w 30 częściach wody dodaje się w ciągu 15 minut w temperaturze poniżej 5°C do zawiesiny 4,1 części chlorku cyjanurowego w acetonie (15 części) i ochłodzonej do 0°C wody (50 części). Masę reakcyjną miesza się w ciągu 45 minut w temperaturze poniżej 5°C, zobojętnia, przesącza i dodaje do obojętnej zawiesiny 9,33 części otrzymanego wyżej opisanym sposobem kompleksu miedziowego w 1500 częściach wody. Masę reakcyjną miesza się w temperaturze 40°C, utrzymując wartość pH w granicy 6,5 przez dodawanie 2 n roztworu wodorotlenku sodowego. Następnie dodaje się 50 części soli kuchennej, barwnik oddziela przez odsączenie, przemywa 10% roztworem soli kuchennej i suszy w powietrzu, otrzymując barwnik o kolorze pomarańczowym.

Przykład III. Obojętny roztwór 23 części kwasu 4-acetyloaminoanilinosulfonowego-2, zawierający 7 części azotynu sodowego dodaje się mieszając w ciągu 30 minut w temperaturze poniżej 5°C do mieszaniny 30 części kwasu solnego i 100 części wody ochłodzonej do 0°C. Masę reakcyjną miesza się w tej temperaturze w ciągu 15 minut, a nadmiar kwasu azotawego usuwa się przez dodanie wodnego roztworu kwasu amidosulfonowego. Zawieszinę dwuazozwiązku dodaje się następnie w ciągu 10 minut do obojętnego roztworu 28,2 części kwasu dwu(3"-karboksypirazolon-5"-ylo-1") dwufenyldwusulfonowego-2,2' w 200 częściach wody, utrzymując temperaturę poniżej 10°C i wartość pH = 7,5 przez jednoczesne dodawanie wodnego roztworu węglanu sodowego. Po zakończonym sprężaniu produkt odsącza się i przemywa roztworem soli kuchennej, a następnie ogrzewa mieszając pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin w 400 częściach 2 n roztworu wodorotlenku sodowego. Po ochłodzeniu roztwór zobojętnia się.

Obojętny roztwór 25,3 części kwasu anilinodwusulfonowego-3,5 w wodzie dodaje się w ciągu 15 minut w temperaturze poniżej 5°C do zawiesiny 18,5 części chlorku cyjanurowego w 100 częściach acetonu i 300 częściach wody ochłodzonej do temperatury 0°C, utrzymując wartość pH = 6,5 przez jednoczesne dodawanie 2 n roztworu węglanu sodowego. Jeśli wartość pH nie zmienia się, mieszanie kontynuuje się w ciągu dalszych 30 minut, a następnie roztwór przesącza się. Do przesącza dodaje się w ciągu 15 minut zobojętniony roztwór otrzymany sposobem opisanym w części pierwszej przykładu III, utrzymując temperaturę 10°C i wartość pH do 6,5 przez dodawanie 2 n roztworu węglanu sodowego, a następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 35°C i miesza w ciągu 2 godzin utrzymując wartość pH około 7. Następnie roztwór zadaje się chlorkiem potasu dla wytrącenia produktu, który się odsącza, przemywa 20% roztworem chlorku potasu i suszy na powietrzu. Stosując otrzymany barwnik do celulozy w obecności czynnika wiążącego kwas otrzymuje się kolor pomarańczowy.

Podobne wybarwienia uzyskuje się przy uży-

ciu barwników wytworzonych w wyżej podany sposób stosując jako składnik bierny, zamiast 28,3 części użytego kwasu dwu(3"-karboksypirazolon-5"-ylo-1") -dwufenyldwusulfonowego 2,2' równoważne ilości następujących związków: 1,4-bis(3'-metylopirazolon-5'-ylo-1') -benzenu, 4,4'-bis-(3"-metylopirazolon-5"-ylo-1") -3,3'-dwumetylodwufenylu, 4,4'-bis-(3"-metylopirazolon-5"-ylo-1") -3,3'-dwuchlorodwufenylu, kwasu 4,4'-bis(3"-metylopirazolon-5"-ylo-1") -stilbenodwusulfonowego-2, 2', kwasu 4,4'-bis(3"-metylopirazolon-5"-ylo-1") -dwufenyldwusulfonowego-2,2'.

Przykład IV. Roztwór otrzymany w sposób opisany w pierwszej części przykładu III, dodaje się w temperaturze poniżej 5°C, w ciągu 15 minut, do zawiesiny 18,5 części chlorku cyjanurowego w 100 częściach acetonu i 150 częściach wody ochłodzonej do temperatury 0°C, utrzymując wartość pH = 6,5 przez dodawanie 2 n roztworu węglanu sodowego. Masę reakcyjną miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze poniżej 5°C, dodaje soli kuchennej i wytrącony osad po przesączeniu miesza z 25 częściami mieszaniny fosforanu dwusodowego z fosforanem jednopotasowym w stosunku 1:2, a następnie suszy. Produkt w obecności środka wiążącego kwas barwi celulozę na kolor pomarańczowy.

Przykład V. Roztwór otrzymany w sposób opisany w pierwszej części przykładu III dodaje się w ciągu 15 minut do zawiesiny 18,2 części 2,4-dwuchloro-o-metoksy-1,3,5-triazyny w 100 częściach acetonu i 150 częściach wody ochłodzonej do temperatury 0°C przy wartości pH = 6,5. Masę reakcyjną miesza się w temperaturze 35°C aż do zakończenia reakcji, utrzymując wartość pH = 6,5 przez dodawanie 2 n roztworu węglanu sodowego, następnie dodaje się soli kuchennej, wytrącony barwnik odsącza i suszy na powietrzu. Produkt w obecności czynnika wiążącego kwas barwi celulozę na kolor pomarańczowy.

Przykład VI. Roztwór barwnika otrzymuje się sposobem opisanym w przykładzie IV, ale zamiast soli kuchennej dodaje się 68 części roztworu amoniaku (d 0,88) i miesza w ciągu 5 godzin w temperaturze 35°C. Po zobojętnieniu barwnik wysala się za pomocą soli kuchennej i suszy na powietrzu.

Barwnik zastosowany do celulozy w obecności czynnika wiążącego kwas daje wybarwienie koloru pomarańczowego.

Przykład VII. Podobny barwnik otrzymuje się, jeśli w przykładzie III zamiast zawiesiny dwuazozwiązku będzie użyty roztwór otrzymany w sposób następujący:

Roztwór 15 części 3-acetyloaminoaniliny w 30 częściach kwasu solnego (d = 1,18) i 100 częściach wody ochłodzonej do temperatury 0°C miesza się w temperaturze poniżej 5°C, a następnie dodaje w ciągu 15 minut roztwór 7 części azotynu sodowego w 50 częściach wody. Masę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu 30 minut, po czym nadmiar kwasu azotawego usuwa się przez dodanie wodnego roztworu kwasu amidosulfonowego.

Przykład VIII. Podobny barwnik otrzymuje się jeśli w przykładzie III zamiast 23 części kwa-

su acetyloamino-4-anilinosulfonowego-2 użyje się 36 części kwasu 6-acetyloamino-2-naftyloamino-dwusulfonowego-4,8 i zamiast 25,3 części kwasu anilinodwusulfonowego-3,5 użyje się 17,3 części kwasu metanilowego.

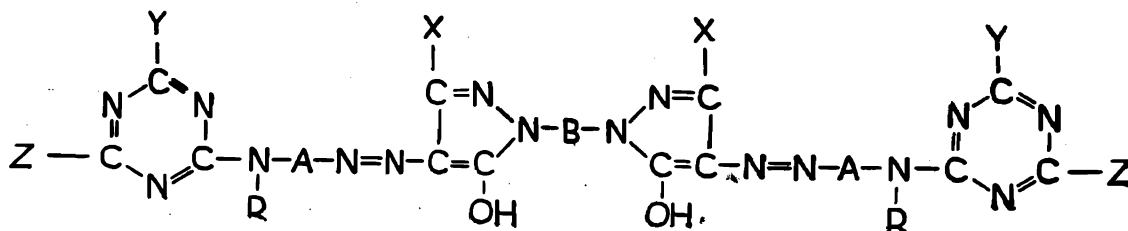
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie reaktywnych barwników azowych o wzorze 1, w którym A oznacza dwuwartościowy rodnik benzenowy lub naftalenowy, ewentualnie podstawiony, B oznacza dwuwartościowy karbocykliczny rodnik aromatyczny, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, X oznacza grupę metylową, karboksylową lub karboalkoksylową o 1-4 atomach węgla w rodniku alkoksylowym, Y oznacza atom chloru lub bromu, a Z oznacza atom chloru lub bromu, lub grupę aminową ewentualnie podstawioną lub grupę alkoksylową, ewentualnie w postaci kompleksów tych barwników z miedzią o ogólnym wzorze 1a, **znamienny tym**, że związek o wzorze

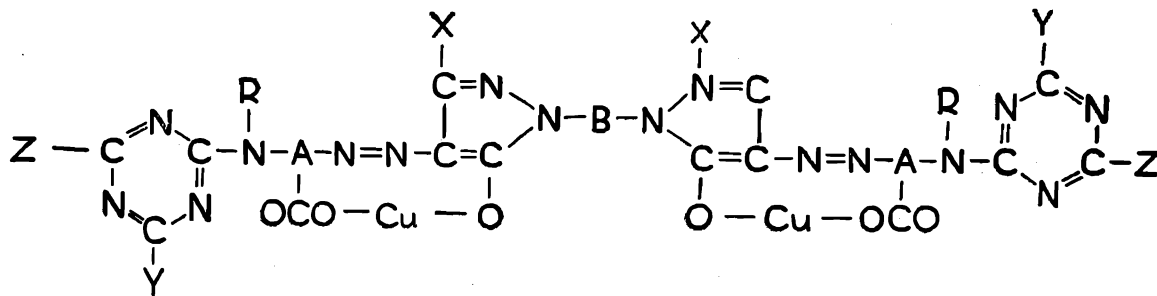
2, w którym A, B, R i X mają wyżej podane znaczenie ewentualnie w postaci jego kompleksu z miedzią o wzorze 2a, poddaje się reakcji z 1,3,5-podstawioną triazyną o wzorze 3, w którym Y i Z mają wyżej podane znaczenie, przy czym reagenty stosuje się w stosunku molowym 1:2.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że związek o wzorze 4, w którym A, B, R, X i Y mają wyżej podane znaczenie, ewentualnie w postaci jego kompleksu z miedzią o wzorze 4a poddaje się reakcji z amino- lub hydroksy związkiem w stosunku molowym 1:2, przy czym w wyniku reakcji jeden atom chloru lub bromu przy każdym pierścieniu triazyny wymienia się na grupę aminową ewentualnie podstawioną lub grupę alkoksylową.

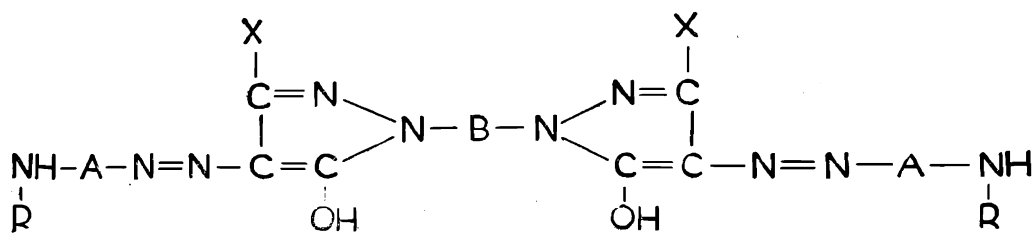
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że dwuazuje się aminę aromatyczną o wzorze 5, w którym A, R, Y i Z mają wyżej podane znaczenie, po czym otrzymany związek dwuazoniowy sprzęga się ze składnikiem biernym o wzorze 6, w którym B i X mają wyżej podane znaczenie, przy czym reagenty stosuje się w stosunku molowym 2:1.



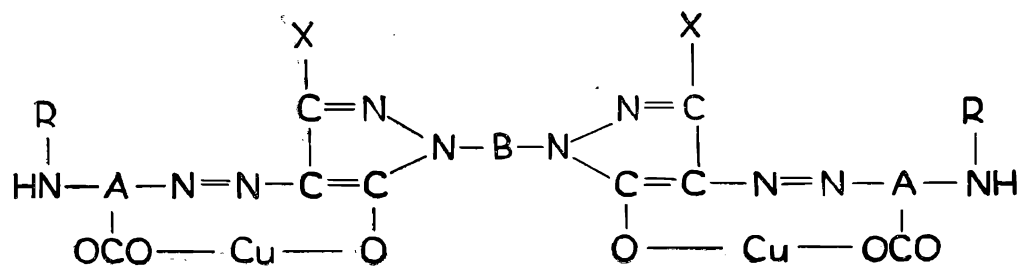
WZÓR 1



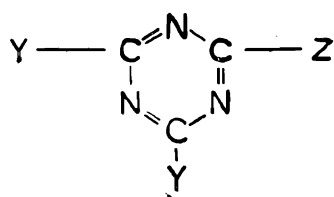
WZÓR 1a



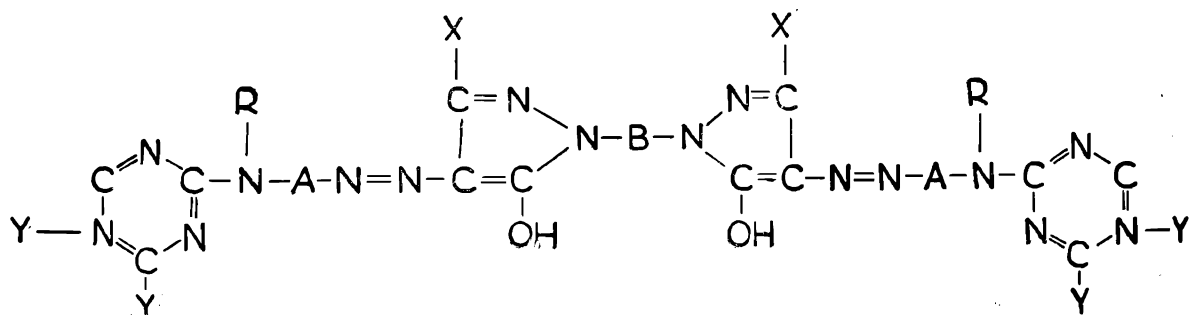
WZÓR 2



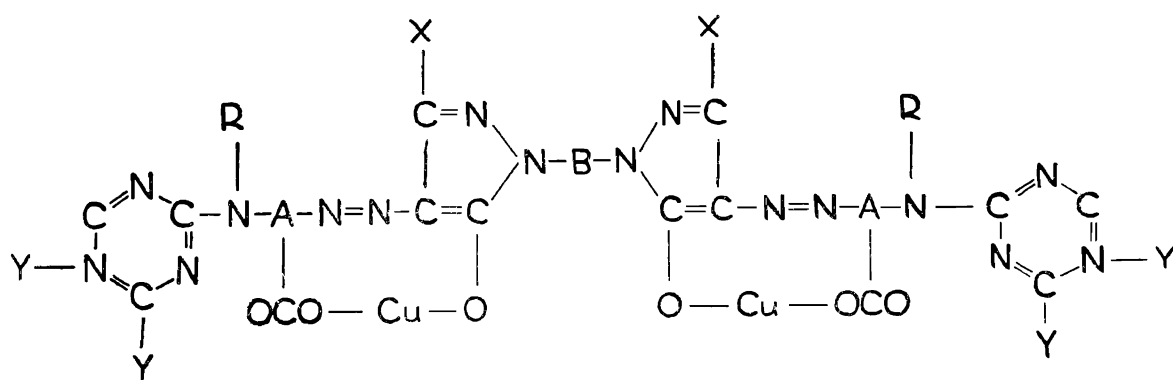
WZÓR 2a



WZÓR 3



WZÓR 4



WZOR 4a