



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 815

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 03 83
(21) (PV 1893-83)

(51) Int. Cl.⁷ C 09 B 44/20,
C 09 B 29/042

(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 01 07 86

(75)
Autor vynálezu

ADÁMEK MILAN ing. CSc.,
POSKOČIL JAROSLAV prof. ing. CSc., PARDUBICE (ČSSR),
HIRSCH BODO prof. dr. habil., GRAUPA (NDR)

(54) Kationická barviva na bázi 2-aminonaftho-/2,1,d-/ thiazolu a způsob jejich přípravy

Barviva obecného vzorce I, kde

Y značí skupinu $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$,

X značí ZnCl_3 ,

Q značí skupinu obecného vzorce II, kde

M_1 = vodík alkylskupina, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$,
hydroxyalkylskupina nebo acetoxyal-
kylskupina s počtem atomů uhlíku
v alkylu 1 až 3,

M_2 = vodík, fenyl, alkylskupina,
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$, hydroxyalkylskupina
nebo acetoxyalkylskupina s počtem
atomů uhlíku v alkylu 1 až 3,

M_3 = vodík, acylaminoskupina, alkylsku-
pina, alkoxykupina s počtem atomů
uhlíku v alkylu 1 až 3,

M_4 = vodík, alkylskupina, alkoxykupina
nebo acylaminoskupina s počtem ato-
mů uhlíku v alkylu 1 až 3;

nebo Q značí skupinu obecného vzorce III,

se připraví tak, že se kvarterizace pří-
slušných azobarviv provádí oxiranem,
případně v přítomnosti organických kyse-
lin.

Vynález se týká kationických barviv na bázi 2-aminonafto -
- /2,1,d-/thiazolu vhodných pro barvení polyakrylonitrilových
vláken, která vybarvují převážně v modrých odstínech, a to již
v nízkých koncentracích, a způsobu jejich přípravy.

Výchozí aminonaftothiazol byl syntetizován z kyseliny To-
biasovy /kyselina 2-aminonaftalen-1-sulfonové/ účinkem rhodanidu
draselného za působení peroxidu vodíku. /Hirsch B., Jacobi J.,
Förster E.: NDR pat. 96 238/. V literatuře byla popsána příprava
kationických barviv obsahujících aminonaftothiazolový skelet
kvarterizací příslušných azobarviv dimethylsulfátem. /Hirsch
B., Jacobi J.: NDR pat. 113 761; Hirsch B., Jacobi J.: NDR pat.
č. 114 421/.

Předmětem vynálezu jsou kationická barviva na bázi 2-amino-
nafto-/2,1-d-/thiazolu obecného vzorce I,
kde Y značí skupinu $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

X je ZnCl_3

Q značí skupinu obecného vzorce II,

kde M_1 = vodík, alkylskupina, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$, hydroxyalkylskupina
nebo acetoxyalkylskupina s počtem atomů uhlíků v alkylu
1 až 3

M_2 = vodík, fenyl, alkylskupina, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$, hydroxyalkyl-
skupina nebo acetoxyalkylskupina s počtem atomů uhlíku
v alkylu 1 až 3

M_3 = vodík, acylaminoskupina, alkylskupina, alkoxy skupina
s počtem atomů uhlíku v alkylu 1 až 3

M_4 = vodík, alkylskupina, alkoxy skupina nebo acylaminoskupi-
na s počtem atomů uhlíku v alkylu 1 až 3;

nebo Q značí skupinu vzorce III.

Látky obecného vzorce I se podle vynálezu připravují způsobem, jehož podstata spočívá v tom, že se kvarterizace dusíkového atomu heterocyklického skeletu příslušných azobarviv provede oxiranem.

Kvarterizaci je výhodné provádět v přítomnosti organických alifatických kyselin např. kyseliny octové. Proti dosud nejčastěji používanému způsobu kvarterizace azobarviv dimethylsulfátem má tento způsob výhodu v tom, že kvarterizační reakce probíhá vzhledem k vysoké reaktivitě mnohem rychleji při 100% konverzi výchozího barviva, přičemž získaná barviva jsou plně srovnatelná a v některých koloristických vlastnostech /mokrě stálosti/ předčí analogické barvivo s dimethylsulfátem.

Výhodou těchto barviv je použití dostupných, ekonomicky výhodných výchozích sloučenin pro kvarterizaci. Barviva vznikají ve velmi dobrém výtěžku, vysoké čistotě a vykazují vysoké stálosti na světle i mokrě stálosti.

Barviva barví intenzivně polyakrylonitrilová a modifikovaná polyesterová vlákna již v nízkých koncentracích. Další výhodou tohoto postupu je, že reakce probíhá vyhovující rychlostí při normální nebo zvýšené teplotě do 100°C.

Příklady provedení

0,05 molu 2-aminonafto/2,1-d/thiazolu bylo rozpuštěno ve 200 ml ledové kyseliny octové a provedena diazotace akvimolekulárním množstvím dusitanu sodného při 5 až 10°C v prostředí kyseliny sírové.

Do suspenze 0,05 molu diazoniové soli byl postupně přidán roztok 0,05 molu pasivní komponenty ve 100 ml ledové kyseliny octové. Na to bylo k reakční směsi přidáno 7,5 g jemně rozetřené octanu sodného a pH upraveno 10% roztokem hydroxidu sodného na hodnotu 3 až 4. Po zředění 500 ml vody bylo vyloučené barvivo odsáto, promyto horkou vodou a vysušeno při 40°C.

Příprava kationického barviva

233 815

0,01 molu azobarviva takto připraveného bylo rozpuštěno ve 40 ml ledové kyseliny octové. K tomuto roztoku bylo přidáno 0,01 molu oxiranu. Reakční směs byla zahřívána za míchání při teplotě 50°C. Po skončení alkylace byla reakční směs obsahující kvarterizované barvivo ochlazená a přidáno 400 ml vody. Barvivo bylo vysoleno 0,01 mol chloridu zinečnatého a chloridem sodným. Vyloučené barvivo odsáto, promyto 3% roztokem chloridu sodného a vysušeno. Barviva získaná tímto postupem vybarvují polyakrylonitrilová vlákna v brilantních modrých odstínech.

Příklad 1

Podle obecného postupu byla provedena kopulace s N-kyanoethylanilinem. Vyloučené barvivo bylo alkylováno oxiranem. Bylo získáno barvivo, které vybarvuje PAN vlákno v odstínu červenavé námořnické modře jehož $\lambda_{\max} = 641 \text{ nm}$.

Příklad 2

Podle obecného postupu byla provedena kopulace s N-ethyl-N-kyanoethylanilinem. Vyloučené barvivo bylo alkylováno oxiranem. Bylo získáno barvivo, které vybarvuje PAN vlákno v tyrkysové modrém odstínu jehož $\lambda_{\max} = 622 \text{ nm}$.

Příklad 3

Podle obecného postupu byla provedena kopulace s N-kyanoethyl-N-acetoxyethylanilinem. Vyloučené barvivo bylo alkylováno oxiranem. Bylo získáno barvivo, které vybarvuje PAN vlákno v odstínu námořnické modři jehož $\lambda_{\max} = 645 \text{ nm}$.

Stálosti uvedených barviv na světle i mokré stálosti jsou velmi dobré až vynikající.

Podle obecného postupu byla provedena obdobně kopulace s difenylaminem / $\lambda_{\max} = 627 \text{ nm}$ /, N-dimethylanilinem / $\lambda_{\max} = 613 \text{ nm}$ /, N-fenylmorfolinem / $\lambda_{\max} = 621 \text{ nm}$ / a dalšími pasivními komponentami, např.: N-etyl-N-/2-kyanoethyl/anilinem, N,N-di-/2'-hydroxyethyl/-2-etoxy-5-acetaminoanilinem, N,N-di-/2'-hydroxyethyl/-3-methylanilinem atd. Byla získána barviva ve výtěžku 85 až 98 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

233 815

1. Kationická barviva na bázi 2-aminonaftho-/2,1-d/-thiazolu obecného vzorce I,
kde Y značí skupinu $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$,
X značí ZnCl_3 ,
Q značí skupinu obecného vzorce II,
kde M_1 = vodík, alkylskupina, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$, hydroxyalkylskupina nebo acetoxyalkylskupina s počtem atomů uhlíků v alkylu 1 až 3,
 M_2 = vodík, fenyl, alkylskupina, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$, hydroxyalkylskupina nebo acetoxyalkylskupina s počtem atomů uhlíku v alkylu 1 až 3,
 M_3 = vodík, acylaminoskupiny, alkylskupina, alkoxykupina s počtem atomů uhlíku v alkylu 1 až 3,
 M_4 = vodík, alkylskupiny, alkoxykupina nebo acylaminoskupina s počtem atomů uhlíku v alkylu 1 až 3,
nebo Q značí skupinu obecného vzorce III.
2. Způsob přípravy kationických barviv na bázi 2-aminonaftho-/2,1-d/-thiazolu obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačující se tím, že se dusík heterocyklického skeletu příslušných azobarviv kvarterisuje oxiranem v přítomnosti organických kyselin.

Ve vytištěném popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 233 815 (PV 1893-83), nebyly vytištěny obecné strukturní vzorce I, II, a III, na které jsou v textu a v předmětu vynálezu odkazy.

