



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

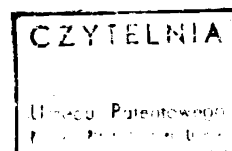
Int. Cl.² C09B 62/08

Zgłoszono: 30.12.78 (P. 212537)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.80

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982



Twórcy wynalazku: Stanisław Norek, Ewa Marciniak, Jan Gmaj,
Czesław Sosnowski

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

Sposób otrzymywania nowych barwników reaktywnych rozpuszczalnych w wodzie

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych barwników reaktywnych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym R i R₁ oznaczają atomy wodoru lub grupy alkilowe i są jednakowe lub różne, symbole B i B₁ oznaczają dwie różne reszty spośród zawierających 1–4 grup sulfonowych barwnych reszt azowych pochodnych benzenu lub naftalenu, zawierających 1–4 grup sulfonowych barwnych reszt pochodnych antrachinonu, pirazolonu albo stilbenu bądź zawierających 1–4 grup sulfonowych barwnych układów nitrodwufenyloaminowych, z których jedna jest ewentualnie resztą metalokompleksową, a X oznacza ugrupowanie o ogólnym wzorze 2, w którym R₂ oznacza atom wodoru lub resztę karboksymetylenową, sulfometylenową lub β hydroksyetylową.

Opisane wyżej barwniki o wzorze 1, zawierające dwie różne barwne reszty, nie były dotychczas znane. Nieznane były również tego typu barwniki dwureaktywne, zawierające jako środkowy układ cząsteczki, łączące dwie reszty barwników dwuchlorotriazynowych reszty kwasów aminoetylenoiminooctowego, aminoetylenoiminometanosulfonowego lub resztę β -hydroksyetyloetylenodwuaminy.

W znanych sposobach otrzymywania barwników dwureaktywnych, zawierających dwie reszty triazynowe i dwie jednakowe reszty barwników monoazowych w cząsteczce, stanowiących produkty dwustronnej kondensacji dwuamin aromatycznych pochodnych benzenu, stilbenu, dwufenyлу, naftalenu, dwufenylometanu, dwufenylomocznika lub dwufenyloaminy albo dwuamin alifatycznych, jak etylenodwuamina, propylenodwuaminy lub sześciometylenodwuamina, bezpośrednio z barwnikami dwuchlorotriazynowymi pochodnymi barwników monoazowych względnie najpierw z chlorkiem cyjanuru, a następnie — z barwnikiem monoazowym, podanych między innymi w polskich opisach patentowych nr nr 80 427, 80 765 i 80 875, reakcję kondensacji z drugim atomem chloru chlorku cyjanuru prowadzi się w temperaturze 30–60°C. W przypadku prowadzenia syntezy omawianych znanych barwników drogą jednoczesnej dwustronnej kondensacji dwuaminy z barwnikiem dwuchlorotriazynowym w określonej wyżej temperaturze do chwili przereagowania obu związków wyjściowych zachodzi częściowa hydroliza drugiego atomu chloru barwnika dwuchlorotriazynowego, wskutek czego otrzymuje się barwniki dwureaktywne zanieczyszczone produktami hydrolizy, o niższym stopniu związania się z włóknem.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że zarówno stosowana we wskazanych wyżej znanych sposobach etylenodwuamina, jak i niestosowane dotychczas do wytwarzania barwników reaktywnych jako łączniki dwu barwnych układów reaktywnych poprzez resztę chlorku cyjanuru kwasy aminoetylenoiminooctowy lub aminoetylenoiminometanosulfonowy albo β -hydroksyetyloetylenodwuamina odznaczają się zdolnością do selektywnego kondensowania z barwnikami dwuchlorotriazynowymi — najpierw jednostronnie, w tempera-

turze 5–30°C, a następnie — drugostronnie, w temperaturze 30–60°C, dzięki czemu w procesie wytwarzania barwników dwureaktywnych nie zachodzi hydroliza drugiego atomu chloru w cząsteczce barwnika dwuchlorotriazynowego.

Sposobem według wynalazku poddaje się dwuaminę alifatyczną o ogólnym wzorze $H_2N-(CH_2)_2-NHR_2$, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie, dwuetapowej kondensacji z dwoma różnymi barwnikami dwuchlorotriazynowymi o ogólnych wzorach 3 i 4, w których symbole mają wyżej podane znaczenia. W pierwszym etapie prowadzi się reakcję kondensacji dwuaminy z barwnikiem o wzorze 3 w stosunku molowym dwuaminy do barwnika jak 1 : 1 w temperaturze 5–30°C. Otrzymane produkty jednostronnej kondensacji są słabo rozpuszczalne w wodzie i wypadają podczas reakcji z roztworu. W drugim etapie kondensuje się produkt jednostronnej kondensacji, ewentualnie po jego wydzieleniu z masy poreakcyjnej, z barwnikiem o wzorze 4 w stosunku molowym produktu jednostronnej kondensacji do barwnika dwuchlorotriazynowego jak 1 : 1, w temperaturze 30–60°.

Jako aminy alifatyczne o ogólnym wzorze $H_2N-(CH_2)_2-NHR_1$ stosuje się sposobem według wynalazku etylenodwuaminę, kwas aminoetylenoiminooctowy, kwas aminoetylenoiminometanosulfonowy lub β -hydroksyetyloetylenodwuaminę.

Jako barwniki dwuchlorotriazynowe o ogólnym wzorze 2 stosuje się sposobem według wynalazku produkty kondensacji chlorku cyjanuru ze związkiem aminoazowym o ogólnym wzorze $B-NH-R$, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, prowadzonej w temperaturze 0–5°C, do momentu podstawienia jednego atomu chloru w chlorku cyjanuru resztą związku aminoazowego. Związki aminoazowe stosowane do wytwarzania omawianych barwników dwuchlorotriazynowych stanowią np. zawierające wolne grupy aminowe oraz 1–4 grup sulfonowych barwniki monoazowe pochodne benzenu lub naftalenu, jak kwasy 4-aminofenyloazofenylo-4'-sulfonowy, 2-(4'-etyloamino-3'-metoksyfenyloazo)-naftaleno-3,6,8-trójsulfonowy, 2-(4'-aminonaftalenoazo)-naftaleno-4,6',8-trójsulfonowy, 2-(4'-amino-2'-ureidofenyloazo)-naftaleno-3,6,8-trójsulfonowy, 2-amino-6-(4'-amino-3'-metoksy-6'-metylofenyloazo)-naftaleno-4,8-dwusulfonowy, 2-(4'-aminonaftalenoazo)-naftaleno-4,6',8-trójsulfonowy, 1-amino-7-(2'-hydroksynaftaleno)-8-hydroksynaftaleno-3,5',6,8'-czterosulfonowy itp. albo inne związki barwne pochodne antrachinonu, pirazonu bądź dwufenyloaminy zawierające wolne grupy aminowe oraz 1–4 grup sulfonowych, jak np. kwasy 1-amino-4-(3'-aminofenyloamino)-antrachinonodwusulfonowy-2,4', 1-amino-4-(4'-aminofenyloamino)-antrachinonodwusulfonowy-2,3', 1-amino-4-(3'-aminofenyloamino)-antrachinonotrójsulfonowy-2,4',6', 1-fenylo-3-karboksy-4-(4''-aminofenyloazo)-dwusulfo-2'4'-pirazon-5, 1-(fenylochworo-2'5')-3-metylo-4-(3''-aminofenyloazo)-dwusulfo-4',4''-pirazon-5, kwas 4-amino-4'-nitro-1,1'-aminodwufenylo-3'-sulfonowy.

Jako barwniki dwuchlorotriazynowe można sposobem według wynalazku stosować także barwniki wytwarzane innymi znanymi sposobami, jak np. drogą monokondensacji chlorku cyjanuru z dwuaminami pochodnymi benzenu lub naftalenu zawierającymi co najmniej jedną grupę sulfonową, dwuazowania otrzymanych produktów kondensacji i sprzęgania ze składnikami biernymi pochodnymi benzenu, naftalenu, pirazonu itp.

Procesy kondensacji prowadzi się w obecności środków wiążących wydzielający się podczas reakcji chlorowodór — takich, jak węglan lub kwaśny węglan sodu, ług sodowy lub potasowy, fosforany sodowe lub potasowe itp. W przypadku stosowania jako dwuaminy alifatycznej etylenodwuaminy lub β -hydroksyetyloetylenodwuaminy w pierwszym etapie kondensacji nie stosuje się środków wiążących chlorowodór.

Sposobem według wynalazku, dzięki prowadzeniu procesu kondensacji dwuamin alifatycznych z barwnikami dwuchlorotriazynowymi dwuetapowo, w pierwszym etapie w niskiej temperaturze i zabezpieczeniu takim postępowaniem barwników dwuchlorotriazynowych przed rozkładem otrzymuje się nowe barwniki o wzorze 1 o wyższej czystości i z wyższą wydajnością, niż ma to miejsce w przypadku wytwarzania tych samych barwników drogą jednoetapowej kondensacji.

Otrzymuje się zielenie, oliwki, oranże, brunaty i fiolety barwiące włókna bawełniane oraz włókna z regenerowanej celulozy, jak np. włókna wiskozowe oraz wyroby z tych włókien, w sposób reaktywny, przy czym na obu wyżej wymienionych rodzajach włókien występuje proporcjonalny wzrost mocy wybarwień w zależności od stężenia kąpeli barwiącej. Omawiane barwniki mogą być stosowane do ciągłych metod barwienia wyżej wymienionych włókien, a zwłaszcza do barwienia metodą wyczerpywania z kąpeli oraz do drukowania wyrobów z tych włókien. Wybarwienia odznaczają się żywością oraz dobrymi odpornościami na światło i czynniki mokre.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

Przykład I. Do sklarowanego od nieprzereagowanego chlorku cyjanuru poreakcyjnego roztworu błękitnego barwnika dwuchlorotriazynowego, otrzymanego znanym sposobem drogą kondensacji zawiesiny

20 części chlorku cyjanuru w mieszaninie 200 części wody z 200 częściami lodu z rozpuszczonymi w 800 częściach wody 53,3 częściami soli dwusodowej kwasu 1-amino-4- (3'-aminofenyloamino) -antrachinono-2,4'-dwusulfonowego, dodaje się w temperaturze 5–10° 6 części etylenodwuaminy w 10 częściach wody z 10 częściami lodu. Kondensację prowadzi się przy stałym mieszanii w temperaturze 5–30° w ciągu 2,5 godziny. Otrzymaną zawiesinę trudno rozpuszczalnego w wodnym środowisku produktu jednostronnej kondensacji odsącza się, a wydzielony osad rozbełtuje w 1600 częściach wody, ogrzewa do 30° i w obecności węgla sodu dodaje roztwór poreakcyjny żółci dwuchlorotriazynowej, otrzymanej znanym sposobem drogą kondensacji w określonych wyżej warunkach 20 części chlorku cyjanuru z 30,9 częściami kwasu 4-amino-4'-nitrodwufenyloamino-2-sulfonowego. Drugostronną kondensację prowadzi się w ciągu 4,5 godziny w temperaturze 30–60° przy pH 7–7,5. Otrzymany zielony barwnik wysala się, odsącza, a następnie standaryzuje znanym sposobem. Barwnik ten daje na włóknie celulozowym zielone wybarwienia, odznaczające się dobrymi odpornościami na światło i czynniki mokre.

Przykład II. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, lecz bez wydzielania produktu jednostronnej kondensacji, prowadząc proces drugostronnej kondensacji w masie po reakcji jednostronnej kondensacji. Otrzymuje się barwnik opisany wyżej jako produkt reakcji prowadzonej sposobem opisanym w przykładzie I.

Przykład III. Do sklarowanego poreakcyjnego roztworu żółtego barwnika dwuchlorotriazynowego, otrzymanego znanym sposobem drogą kondensacji zawiesiny 20 części chlorku cyjanuru w mieszaninie 200 części wody i 200 części lodu z rozpuszczonymi w 1600 częściach wody 53,8 częściami barwnika aminoazowego, uzyskanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego z mieszaniną kwasów 1-aminonaftaleno-6- i 7-sulfonowego, dodaje się w temperaturze 5–10° 6 części etylenodwuaminy. Kondensację prowadzi się przy stałym mieszanii w temperaturze 5–30° w ciągu 2 godzin. Otrzymaną zawiesinę trudno rozpuszczalnego w wodnym środowisku produktu jednostronnej kondensacji odsącza się, a wydzielony osad rozbełtuje w 1500 częściach wody, ogrzewa do 30° i dodaje roztwór poreakcyjny błękitu dwuchlorotriazynowego, otrzymanego znanym sposobem opisanym w przykładzie I. Drugostronną kondensację prowadzi się w ciągu 2 godzin w temperaturze 45–55° w obecności ługu sodowego przy pH 7–7,5. Otrzymany oliwkowy barwnik wysala się, odsącza i standaryzuje znanym sposobem. Barwnik ten daje na wyrobach z włókna celulozowego intensywne i równe oliwkowe wydruki o bardzo dobrych odpornościach na czynniki mokre, tarcie i światło.

Sposobem opisanym w przykładach I–III, drogą omówionej wyżej dwuetapowej kondensacji dwuaminy alifatycznej z dwoma różnymi barwnikami dwuchlorotriazynowymi o wzorach 3 i 4, prowadząc w pierwszym etapie kondensację dwuaminy z barwnikiem o wzorze 3 w stosunku molowym 1 : 1 w temperaturze 5–30°, a w drugim etapie, po ewentualnym wyodrębnieniu produktu reakcji — kondensację produktu jednostronnej kondensacji z barwnikiem o wzorze 4 w stosunku molowym 1 : 1 w temperaturze 30–60°, otrzymuje się następujące barwniki, przedstawione w dalszych przykładach wykonania wynalazku w tablicy I, w której podano wyjściowe barwniki tworzące barwne reszty B i B₁ oraz dwuaminy alifatyczne i barwy uzyskiwanych jako produkty końcowe barwników reaktywnych:

Tablica I

Przy- kład	Barwnik tworzący resztę		Dwuamina alifatyczna	Barwa
	B	B ₁		
1	2	3	4	5
IV	kwas 2-(4'-amino- naftalenoazo)-naftale- no-4,6',8-trójsulfo- nowy	kwas 2-(4'-aminonaftale- noazo)-naftaleno-4,6',8- -trójsulfonowy	etylenodwuamina	żółta
V	—	—	β -hydroksyetylo- etylenodwuamina	—
VI	—	kwas 4-amino-4'-nitro-stil- beno-2,2'-dwusulfonowy	etylenodwuamina	—
VII	—	—	β -hydroksyetyloety- lenodwuamina	—

1	2	3	4	5
VIII	—	kwasy 2-(2'-metylo-4'-amino-fenyloazo)-naftaleno-4,8-dwusulfonowy	etylenodwuamina	—
IX	—	—	β -hydroksyetyloetylenodwuamina	—
X	kwasy 2-(4'-aminonaf-talenoazo)-naftaleno-4,6',8-trójsulfonowy	kwasy 2-(2'-hydroksy-5'-N-metyloaminonaf-taleno-azo)-naftaleno-1,5,8-trójsulfonowy	etylenodwuamina	oranżowa
XI	—	—	β -hydroksyetyloetylenodwuamina	—
XII	—	kwasy 1-amino-7-(4'-metylo-1'-fenyloazo)-8-naftolo-3,3',6-trójsulfonowy	etylenodwuamina	—
XIII	—	—	β -hydroksyetyloetylenodwuamina	—
XIV	—	kwasy 1-amino-4-(3'-amino-fenyloamino)-antrachino-no-2,4'-dwusulfonowy	—	oliwkowa
XV	—	kompleks miedziowy kwasu 1-amino-7-(2'-hydroksyfe-nyloazo)-8-hydroksynafta-leno-3,5',6-trójsulfonowego	etylenodwuamina	brunatna
XVI	—	—	β -hydroksyetyloetylenodwuamina	—
XVII	kwasy 1-amino-4-(3'-aminofenyloamino)-antrachinono-2,4'-dwusulfonowy	kwasy 1-amino-7-(4'-metylo-1'-fenyloazo)-8-naftolo-3,3',6-trójsulfonowy	etylenodwuamina	fioletowa
XVIII	—	—	β -hydroksyetyloetylenodwuamina	—
XIX	kwasy 1-amino-4-(3'-aminofenyloamino)-antrachinono-2,4'-dwusulfonowy	kwasy 2-(4'-amino-2'-acetyloaminofenyloazo)-nafta-leno-3,6,8-trójsulfonowy	etylenodwuamina	oliwkowa
XX	—	—	β -hydroksyetyloetylenodwuamina	—
XXI	—	kwasy 1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksy-4-(2"-sulfo-4"-aminofenyloazo)-pirazo-lon-5	etylenodwuamina	—
XXII	—	—	β -hydroksyetyloetylenodwuamina	—
XXIII	—	1-(2,5'-dwuchloro-4'-sulfo-fenylo)-3-metylo-4-(3"-sulfo-4"-aminofenyloazo)-pi-razolon-5	etylenodwuamina	zielona
XXIV	—	—	β -hydroksyetyloety-	—

Przykład XXV. Do sklarowanego od nieprzereagowanego chlorku cyjanuru poreakcyjnego roztworu żółtego barwnika dwuchlorotriazynowego, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie III dodaje się w temperaturze 5–10° 17,6 części kwasu aminoetylenoiminometanosulfonowego w 10 częściach wody. Kondensację prowadzi się w temperaturze 5–30° w ciągu 2 godzin, utrzymując pH 7–7,5 i stosując ług sodowy jako środek wiążący wydzielający się chlorowódz. Drugi etap kondensacji prowadzi się sposobem opisanym w przykładzie III.

Sposobem podanym w przykładzie XXV, drogą opisaną wyżej dwuetapowej kondensacji, otrzymuje się następujące barwniki, przedstawione w dalszych przykładach wykonania wynalazku w tablicy 2, w której podano wyjściowe barwniki tworzące barwne reszty B i B₁ oraz dwuaminy alifatyczne i barwy uzyskiwanych jako produkty końcowe barwników reaktywnych.

Tablica 2

Przy- kład	Barwnik tworzący resztę		Dwuamina alifatyczna	Barwa
	B	B ₁		
1	2	3	4	5
XXVI	kwas 1-(4'-aminonaftalenoazo)-naftaleno-4,6',8-trójsulfonowy	kwas 2-(4'-aminonaftalenoazo)-naftaleno-4,7',8-trójsulfonowy	kwas aminoetylenoiminoctowy	żółta
XXVII	—	—	kwas aminoetylenoiminometanosulfonowy	—
XXVIII	—	kwas 4-amino-4'-nitrostilbeno-2,2'-dwusulfonowy	kwas aminoetylenoiminometanosulfonowy	—
XXIX	—	—	kwas aminoetylenoiminoctowy	—
XXX	—	kwas 2-(2'-hydroksy-5'-N-metyloaminonaftalenoazo)-naftaleno-1,5,8'-trójsulfonowy	kwas aminoetylenoiminometanosulfonowy	oranżowa
XXXI	kwas 2-(4'-aminonaftalenoazo)-naftaleno-4,6',8-trójsulfonowy	kwas 2-(2'-hydroksy-5'-N-metyloaminonaftalenoazo)-naftaleno-1,5,8'-trójsulfonowy	kwas aminoetylenoiminoctowy	oranżowa
XXXII	—	kwas 1-amino-4-(3'-aminofenyloamino)-antrachinono-2,4'-dwusulfonowy	kwas aminoetylenoiminoctowy	oliwkowa
XXXIII	kwas 1-amino-4-(3'-aminofenyloamino)-antrachinono-2,4'-dwusulfonowy	kwas 2-(4'-amino-2'-acetyloaminofenyloazo)-naftaleno-4,8-dwusulfonowy	kwas aminoetylenoiminometanosulfonowy	zielona
XXXIV	—	—	kwas aminoetylenoiminoctowy	—
XXXV	—	kwas 1-(4'-aminonaftalenoazo)-fenylo-2,5,6'-trójsulfonowy	kwas aminoetylenoiminometanosulfonowy	—
XXXVI	—	—	kwas aminoetylenoiminoctowy	—
XXXVII	—	kwas 4-amino-4'-nitrodwu-fenyloamino-2'-sulfonowy	—	—

1	2	3	4	5
XXXVIII	—	—	kw. aminoetylenoimi- nometanosulfonowy	—
XXXIX	—	kw. 4'-amino-2'-metylo-5'- -metoksyfenyloazo/-fenylo- 2,5-dwusulfonowy	kw. aminoetylenoimi- nooctowy	—
XL	kw. 1-amino-4-(3'- -aminofenyloamino)- antrachinono-2,4'- -dwusulfonowy	kw. 4'-amino-2'-metylo-5'- -metoksyfenyloazo/-fenylo- 2,5-dwusulfonowy	kw. aminoetylenoimi- nometanosulfonowy	—
XLI	—	kw. 4-amino-4'-nitro-5'- dwumetylostilbeno-2,2'- -dwusulfonowy	kw. aminoetylenoimi- nooctowy	—
XLII	—	—	kw. aminoetylenoimi- nometanosulfonowy	—
XLIII	—	kw. 1-amino-7-(4'-metylo- -1'-fenyloazo)-8-naftolo- 3,3',6-trójsulfonowy	kw. aminoetylenoimi- nooctowy	fioletowa
XLIV	—	—	kw. aminoetylenoimi- nometanosulfonowy	—

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych barwników reaktywnych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym R i R₁ oznaczają atomy wodoru lub grupy alkilowe i są jednakowe lub różne, symbole B i B₁ oznaczają dwie różne reszty spośród zawierających 1-4 grup sulfonowych barwnych reszt azowych pochodnych benzenu lub naftalenu, zawierających 1-4 grup sulfonowych, barwnych reszt pochodnych antrachinonu, pirazolonu albo stilbenu bądź zawierających 1-4 grup sulfonowych barwnych układów nitrodwufenyloaminowych, z których jedna jest ewentualnie resztą metalokompleksową, a X oznacza ugrupowanie o ogólnym wzorze 2, w którym R₂ oznacza atom wodoru lub resztę karboksymetylenową, sulfometylenową lub β-hydroksyetylową, na drodze dwustronnej kondensacji dwuamin alifatycznych z barwnikami dwuchlorotriazynowymi w temperaturze do 60°C, **znamienny tym**, że dwuaminę alifatyczną o ogólnym wzorze H₂N—(CH₂)₂—NHR₂, w którym R₂ ma wyżej podane znaczenie, poddaje się dwuetapowej kondensacji z dwoma różnymi barwnikami dwuchlorotriazynowymi o ogólnych wzorach 3 i 4, w których symbole mają wyżej podane znaczenia, prowadząc w pierwszym etapie kondensację dwuaminy z barwnikiem o wzorze 3 w stosunku molowym 1:1 w temperaturze 5-30°C, a w drugim etapie, po ewentualnym wyodrębnieniu produktu reakcji — kondensację produktu jednostronnej kondensacji z barwnikiem o wzorze 4 w stosunku molowym 1:1 w temperaturze 30-60°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dwuaminę alifatyczną stosuje się etylenodwuaminę, kwas aminoetylenoiminooctowy, kwas aminoetylenoiminometanosulfonowy lub β-hydroksyetyloetylenodwuaminę.