

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

247026

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 B 62/09

(22) Přihlášeno 15 04 85

(21) (PV 2776-85)

(40) Zveřejněno 17 04 86

(45) Vydáno 15 01 88

(75)

Autor vynálezu

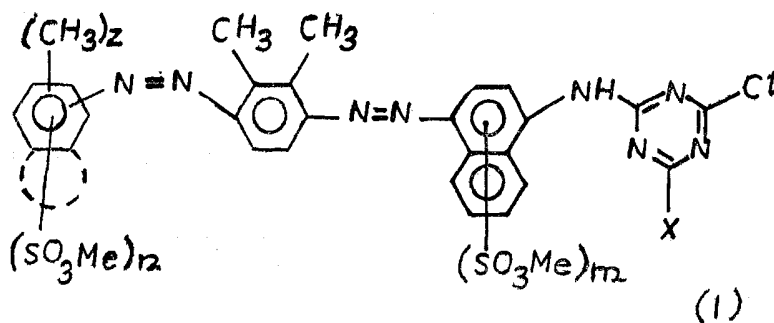
HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICE

(54) Hnědá reaktivní bisazobarviva a způsob jejich přípravy

1

2

Vynález se týká hnědých reaktivních triazinových bisazobarviv obecného vzorce I



kde znamená čárkovaný kruh případné benzenové jádro,

Me značí vodík nebo kationt,

n = 1 až 3,

m = 0,1 nebo 2,

Z = 1 nebo 2,

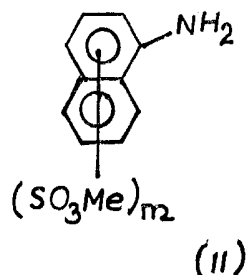
X značí chlor, aminoskupinu, alkylamínoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylamínoskupinu, případně substituovanou methylskupinou, karboxyskupinou nebo 1 až 2 sulfo skupinami, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenoxy skupinu, případně substituovanou sulfo skupinu a způsobu jejich přípravy.

Uvedená barviva jsou vhodná pro barvení celulóзовých vláken z přírodní i regenerované celulózy. Pro tyto účely se dosud používala barviva známá, například z franc. patentu č. 1 483 235, brit. patentu č. 973 114, belg. patentu č. 624 403 a čs. AO č. 184 466.

Nyní bylo nalezeno, že pro barvení uvedených materiálů velmi dobře vyhovují nová barviva podle vynálezu.

Barviva obecného vzorce I je možno připravit tak, že se zvolená aktivní azokomponenta benzenické či naftalenické řady diazotuje a diazoniovou sloučeninou se působí na 2,3-dimetyl-1-aminobenzen, potom se ú-

činkem diazotačních činidel diazotuje vzniklé aminomonoazobarvivo a získanou diazoniovou sloučeninou se působí na pasivní azokomponentu obecného vzorce II



kde

Me a m mají výše uvedený význam, načež se kondenzuje aminobisazobarvivo s kyanurchloridem případně již předtím substituovaným seskupením X anebo se substituent X zavádí až po kondenzaci reakcí se sloučeninami XH, případně X Me, kde Me značí kationt.

Jako primární aktivní azokomponentu, určenou pro kopulaci s 2,3-dimethyl-aminobenzenem, lze zvolit například některou z anilinmono-, nebo -disulfonových kyselin, nebo naftylaminmono-, -di či -tri sulfonových kyselin.

Lze použít i substituované aminobenzen sulfonové kyseliny, jako například 2,6-dimethylanilin-3,5 disulfonovou, chráněnou AO č. 177 293. 2,3-Dimethyl-1-aminobenzen (vicinální o-xyldin) lze použít buď ve formě báze, nebo některou z jejích solí, například hydrochlorid, síran a podobně.

Jako konečné pasivní azokomponenty naftylaminového typu jsou vhodné:

1-naftylamin,
1-naftylamin-6-sulfokyselina,
1-naftylamin-7-sulfokyselina,
1-naftylamin-8-sulfokyselina
nebo směs dvou i více těchto sloučenin.

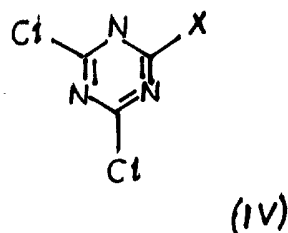
Zatímco monoazobarviva se po kopulaci nemusí izolovat z reakčních směsí, je výhodné aminobisazobarviva izolovat například tak, že se přidavkem chloridu sodného, chloridu draselného, octanu draselného vyloučí v pevné formě a mechanicky oddělí od matečných luhů.

Z reakční směsi po druhé kopulaci, případně vysolená a izolovaná a opět rozpuštěná disazobarviva se za přidavku alkalických činidel, jako například uhličitanu nebo hydroxidu sodného při teplotě 0 až 10 °C a při pH 5 až 7, udržovaném přidavkem výše uvedených alkalických činidel a případně za přítomnosti organických rozpouštědel (jako například acetonu) nebo povrchově aktivních látek kondenzují s kyanurchloridem.

Vzniklá dichlortriazinová barviva se buď izolují a používají k vybarvování jako tako-

vá, nebo se další triazinový reaktivní chlor nahradí reakcí s amoniakem, s alifatickými nebo aromatickými aminy nebo s fenoly. Substituce druhého reaktivního chloru se provádí při zvýšené teplotě 20 až 50 °C a za přidavku látek vázajících kyseliny.

Barviva obecného vzorce I lze získat také tak, že bisazobarviva, připravená výše uvedeným postupem, se kondenzují s dichlortriazinovými deriváty obecného vzorce IV



ve kterém

symbol X má výše uvedený význam, a které se získají běžnými a o sobě známými postupy, spočívajícími v reakci kyanurchloridu s amoniakem, s alifatickými nebo aromatickými aminy, s alkoholy nebo s fenoly.

Konečná mono- nebo dichlortriazinová bisazobarviva se izolují z reakčních směsí obvyklými způsoby, například vysolením z roztoků přidavkem solí (chloridu sodného, chloridu draselného nebo octanu draselného) nebo odpařením celé reakční směsi k suchu, například v rozprašovací sušárně nebo v jiném podobném zařízení.

Barviva získaná podle tohoto vynálezu jsou vhodná k vybarvování zejména celulóзовých vláken jak přírodních (bavlna, len, konopí), tak regenerovaných (viskózová stříž). Na uvedené materiály se aplikují obvyklými postupy, jako například vytahovacím barvením, tzv. klocovacími postupy nebo s výhodou potiskováním za přítomnosti látek vázajících kyseliny.

Nová barviva poskytují na výše uvedených materiálech hnědá vybarvení s velmi dobrými koloristickými stálostmi.

Příklad 1

0,1 molu anilin-2,5-disulfonové kyseliny se rozmíchá ve 150 ml vody, okyselí 55 ml 10% kyseliny solné a při 5 °C se během 30 minut diazotuje 6,9 g dusitanu sodného ve formě 40% vodného roztoku, načež se směs míchá ještě dalších 30 minut.

K získané směsi se přidá 0,1 molu 2,3-dimethyl-1-aminobenzenu, načež se systém míchá 5 hodin při 10 °C a pH reakční směsi se v průběhu kopulace udržuje na hodnotě 3 až 4 přidáváním 10% roztoku uhličitanu sodného.

Po ukončení kopulace se roztok vzniklého

monoazobarviva neutralizuje 10% roztokem uhličitanu sodného na pH 7,5, přidá se k němu 6,9 g dusitanu sodného a vše se přikape během 30 až 40 minut do směsi 250 g ledu a 75 g 10% kyseliny solné, načež se diazotační směs míchá ještě 15 minut.

22,3 g 1-naftylamin-6-sulfokyseliny se rozpustí v 250 ml vody přidavkem uhličitanu sodného na neutrální roztok, který se přilije k výše popsanému diazotovanému monoazobarvivu, přidá se 16,4 g bezvodého octanu sodného a směs se míchá při teplotě 10 stupňů C 12 hodin. Vzniklé bisazobarvivo se vysráží z roztoku přidavkem 220 g chloridu draselného a odfiltruje se.

Pasta izolovaného bisazobarviva se rozpustí v 750 ml vody přidavkem uhličitanu sodného na neutrální roztok, po ochlazení na 0 až 3 °C se přidá 18,4 g kyanurchloridu a směs se míchá 4 hodiny za stálého udržování pH 6 až 7 10% roztokem uhličitanu sodného. Po ukončení kondenzace se filtrací odstraní přebytečný kyanurchlorid. Dichlortriazinové barvivo se vyloučí přidavkem 200 gramů chloridu draselného, odfiltruje se a vysuší se při 40 °C. Vysušené barvivo se smísí s 12 g bezvodého primárního fosforečnanu sodného.

Získá se barvivo, které tvoří hnědý prášek, rozpustný ve vodě na červenohnědý roztok. Při aplikaci na celulóзовém materiálu za přítomnosti alkálií a elektrolytů poskytuje hnědá vybarvení s velmi dobrými stálostmi v praní a na světle.

Příklad 2

K roztoku dichlortriazinového barviva, připraveného podle příkladu 1, se přidá 27 gramů 25% vodného roztoku amoniaku a směs se zahřívá na 45 °C po 3 hodiny. Barvivo se vyloučí z roztoku přidavkem chloridu draselného, odfiltruje se a vysuší se při 80 °C.

Získá se barvivo, které tvoří hnědý prášek, dobře rozpustný ve vodě. Při aplikaci na celulóзовých materiálech poskytuje velmi stálá hnědá vybarvení.

Příklad 3

0,1 mol 1-naftylamin-2,5,7-trisulfonové kyseliny ve formě 40,2% silně kyselé pasty se smíchá s 650 ml vody a při teplotě 10 °C se zdiazotuje postupným přidáváním roztoku 6,9 g dusitanu sodného ve 30 ml vody. Potom se přidá 0,1 mol 2,3-dimetyl-1-amino-benzenu a směs se míchá po dobu 5 hodin při teplotě 10 až 15 °C.

Po ukončení kopulace se roztok vzniklého aminoazobarviva zdiazotuje jako v příkladu 1, načež se k reakční směsi teploty 10 °C přidá roztok připravený z 22,3 g směsi 1-naftylamin-6-a -7-sulfokyselin (Cléve kyseliny) 1 : 1 250 ml vody a přidavku uhličitanu sodného a posléze ještě 16,4 g bezvodého octa-

nu sodného a směs se míchá 12 hodin při 10 °C. Vzniklé barvivo se vysolí přidavkem chloridu draselného a odfiltruje se.

Kondenzace s kyanurchloridem se provede analogicky jako v příkladu 1. Po odpaření reakční směsi a homogenizaci odpadku s fosforečnanovými stabilizátory se získá tmavě hnědý prášek dobře rozpustný ve vodě na červenavě hnědý roztok.

Příklad 4

22,3 g 1-naftylamin-8-sulfokyseliny se rozmíchá v 250 ml vody za přidavku uhličitanu sodného na neutrální suspenzi. Tato se přidá k diazotovanému aminomonoazobarvivu, připravenému podle příkladu 3, a kopulační směs se míchá při teplotě 10 až 15 °C po 12 hodin, přičemž se udržuje pH 4 až 5 přidáváním 10% roztoku uhličitanu sodného.

Vzniklé bisazobarvivo se vyloučí z roztoku 500 g octanu draselného, odfiltruje se a promývá se 750 ml etanolu. Pasta bisazobarviva se smísí s 750 ml vody a přidavkem uhličitanu sodného upraví na neutrální roztok, načež se přikape roztok 18,4 g kyanurchloridu ve 100 ml acetonu a míchá se při 10 °C 6 hodin, přičemž se stále udržuje pH 6 až 7 10% roztokem uhličitanu sodného. Po ukončení kondenzace se filtrací odstraní přebytečný kyanurchlorid.

K reakční směsi se přidá 27 g 25% vodného roztoku amoniaku a zahřívá se na 45 stupňů C po 2 hodiny. Konečné barvivo se vyloučí z roztoku 250 g chloridu draselného, odfiltruje se a vysuší se při 70 °C.

Získané barvivo tvoří tmavě hnědý prášek, rozpustný dobře ve vodě na červenavě hnědý roztok. Na celulóзовých materiálech poskytuje v přítomnosti alkálií červenavě hnědá vybarvení s vysokými stálostmi v praní a světle.

Příklad 5

0,1 mol 1-naftylamin-4,6-disulfonové kyseliny se diazotuje analogickým postupem jako anilindisulfokyselina podle příkladu 1.

12,1 g 2,3-dimethylanilinu se rozpustí v 36 ml 10% kyseliny solné, roztok se přidá k výše uvedené diazoniové soli a směs se míchá při 10 °C 4 hodiny za trvalého udržování pH 4 až 5 10% roztokem uhličitanu sodného. Po ukončení kopulace se upraví pH na hodnotu 7,5.

K roztoku výše popsaného monoazobarviva se přidá 6,9 g dusitanu sodného, směs se během 20 minut přikape k 250 g ledu a 75 ml 10% kyseliny solné a míchá se ještě dalších 30 minut. 22,3 g 1-naftylamin-6-sulfokyseliny se smísí s 250 ml vody a přidavkem uhličitanu sodného se upraví na neutrální roztok a ten se přilije k diazotovanému monoazobarvivu; přidá se 16,4 g bezvodého octanu sodného a směs se míchá při 15 °C po 12 hodin. Vzniklé bisazobarvivo

se izoluje vyloučením z roztoku chloridem sodným a filtrací.

Pasta izolovaného bisazobarviva se smísí s 800 ml vody (za přídavku uhličitanu sodného se upraví na neutrální roztok), ochladí se na 0 až 3 °C, přidá se 18,4 g kyanurchloridu a míchá se 3 hodiny, přičemž se udržuje pH 6 až 7 10% roztokem uhličitanu sodného. Po ukončení kondenzace se filtrací odstraní nezreagovaný kyanurchlorid.

17,3 g anilin-3-sulfokyseliny se rozpustí ve 100 ml vody (přídavkem uhličitanu sodného se upraví na neutrální roztok) a tento se přidá k výše popsanému dichlortriazinovému barvivu; směs se zahřívá na 45 °C po 3 hodiny za trvalého udržování pH 6 až 7 přídavkem alkálií. Konečné barvivo se izoluje z roztoku chloridem draselným, odfiltruje se a vysuší se při 70 °C.

Získané barvivo tvoří oranžově hnědý prášek, snadno rozpustný ve vodě. Na celulóзовých materiálech poskytuje při aplikaci za přítomnosti alkalických činidel oranžově hnědá vybarvení s vysokými stálostmi na světle i v praní.

Příklad 6

Izolované bisazobarvivo, připravené podle příkladu 3, se rozpustí v 750 ml vody přídavkem uhličitanu sodného na neutrální roztok, přidá se 18 g 2,4-dichlor-6-metox-

-5-triazinu a směs se míchá při 20 °C po 3 hodiny, za stálého udržování pH 6 až 7 přídavkem alkálií. Po ukončení kondenzace se produkt vyloučí z roztoku chloridem draselným, odfiltruje se a vysuší se při 50 °C.

Získá se barvivo, které tvoří červenavě hnědý prášek, dobře rozpustný ve vodě na červenohnědý roztok. Při aplikaci na celulóзовém materiálu poskytuje vybarvení podobného odstínu jako barvivo, popsané v příkladu 3.

Barviva podobných vlastností se také získávají, jestliže se při postupu podle příkladu 6 místo 2,4-dichlor-6-metox-s-triazinu ke kondenzaci použije stejné molární množství 2,4-dichlor-6-etoxy-s-triazinu, nebo 2,4-dichlor-6-fenoxy-s-triazinu.

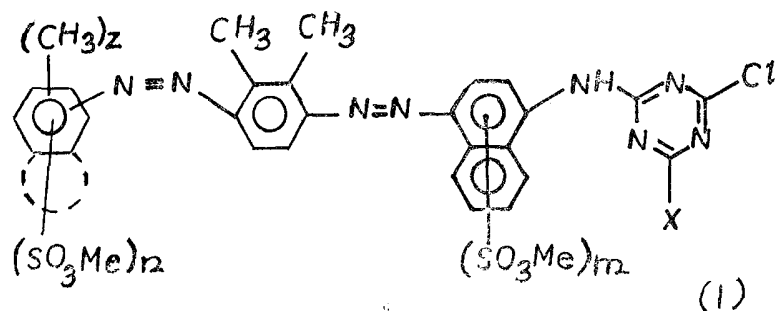
V následující tabulce jsou uvedeny příklady dalších barviv, která se získají postupy obdobnými postupům, popsaným v předchozích příkladech, a to tak, že se komponenta I zdiazotuje a kopuluje s 2,3-dimethyl-1-aminobenzenem a vzniklé aminoazobarvivo se dále diazotuje a kopuluje s aminolátkou uvedenou ve sloupci II, načež se vzniklé bisazobarvivo (zpravidla po předchozí izolaci) kondenzuje s kyanurchloridem a druhý reaktivní chlor se pak nahradí reakcí s aminolátkami nebo s hydroxylátkami, uvedenými ve sloupci III. Ve sloupci IV je koloristická charakteristika získaných barviv při aplikaci na bavlně.

T a b u l k a

Příklad číslo	I	II	III	IV
7	1-naftylamin-4,7-disulfokyselina	1-naftylamin-6-sulfokyselina	anilin	hněd
8	1-naftylamin-4,6-disulfokyselina	1-naftylamin-7-sulfokyselina	2-aminotoluen-5-sulfokyselina	hněd
9	1-naftylamin-2,5,7-trisulfokyselina	směs 1-naftylamin-6-sulfokyselina a 1-naftylamin-7-sulfokyselina	anilin-4-sulfokyselina	hněd
10	anilin-2,5-disulfokyselina	1-naftylamin-6-sulfokyselina	fenol-4-sulfokyselina	oranž. hněd
11	anilin-2,5-disulfokyselina	1-naftylamin-8-sulfokyselina	anilin-3-sulfokyselina	oranž. hněd
12	1-naftylamin-2,5,7-trisulfokyselina	1-naftylamin-7-sulfokyselina	kyselina 4-amibenzoová	oranž. hněd
13	1-naftylamin-2,4,7-trisulfokyselina	1-naftylamin-2,6-disulfokyselina	anilin	tmavá hněd
14	1-naftylamin-2,4,7-trisulfokyselina	směs 1-naftylamin-6- a -7-sulfokyselina	anilin-4-sulfokyselina	hněd
15	1-naftylamin-2,5,7-trisulfokyselina	1-naftylamin-6-sulfokyselina	anilin-4-sulfokyselina	hněd

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Hnědá reaktivní bisazobarviva obecného vzorce I



kde znamená čárkovaný kruh případné benzenové jádro,

Me značí kationty Na^+ , K^+ , NH_4^+ nebo



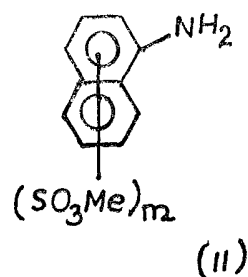
$n = 1$ až 3 ,

$m = 0,1$ nebo 2 ,

$z = 1$ nebo 2 ,

X značí chlor, aminoskupinu, fenylamínoskupinu, případně substituovanou metylem, karboxyskupinou nebo sulfoskupinou a směsí barviv obecného vzorce I.

2. Způsob přípravy hnědých reaktivních bisazobarviv obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačený tím, že se aktivní azokomponenta diazotuje a diazoniovou sloučeninou se působí na 2,3-dimetyl-1-aminobenzen, potom se účinkem diazotačních činidel diazotuje vzniklé aminomonoazobarvivo a získanou diazoniovou sloučeninou se působí na pasivní azokomponentu obecného vzorce II



kde

Me a m mají výše uvedený význam, načež se kondenzuje aminobisazobarvivo s kyanurchloridem, případně již předtím substituovaným seskupením X anebo se substituent X zavádí až po kondenzaci reakcí se sloučeninami obecného vzorce XH , případně XMe , kde X a Me mají v bodu 1 uvedený význam.