



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.² C09B 62/08

Zgłoszono: 13.09.79 (P. 218328)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 14.07.80

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1982

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P. 21 832 83 21 (1979)

Twórcy wynalazku: Grażyna Niewiarowska-Gierdo, Jerzy Granosik,
Krzysztof Kopec, Andrzej Drabik-Drabicki,
Jan Zimnicki, Antoni Maciejewski
Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Przemysłu Barwników
„Organika-Boruta”, Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania barwników reaktywnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników reaktywnych z grupy triazyny o ogólnym wzorze 1, stosowanych do barwienia włókien naturalnych. We wzorze ogólnym 1, R oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o nie więcej niż 4 atomach węgla, a D oznacza rodnik rozpuszczalnego w wodzie barwnika monoazowego, który ewentualnie może być metalizowany.

Znany jest np. z polskiego opisu patentowego nr 80765 i z opisu patentowego RFN nr 2000518 sposób wytwarzania barwników reaktywnych z grupy triazyny o ogólnym wzorze 2, w którym R i D posiadają wyżej podane znaczenie, a X oznacza dwuwartościowy rodnik zawierający przynajmniej dwa atomy węgla, na drodze kondensacji chlorku cyjanurowego ze związkiem aminoazowym o ogólnym wzorze DNHR, w którym D i R mają wyżej podane znaczenie i z dwuaminą o ogólnym wzorze $\text{NH}_2\text{—X—NH}_2$, w którym X ma wyżej podane znaczenie, a w proporcjach molowych jak 2:2:1 lub przez kondensację chlorku cyjanuru z równomolową ilością aminonaftolu, sprzęganie otrzymanego związku z dwuazowaną aminą z grupy benzenu lub naftalenu i kondensację utworzonego barwnika dwuchlorotriazynowego z dwuaminą o ogólnym wzorze $\text{NH}_2\text{—X—NH}_2$, w którym X ma wyżej podane znaczenie w proporcji molowej 2:1. W obydwu odmianach powyższego sposobu wytwarzania barwników reaktywnych o ogólnym wzorze 2, w którym symbole R, D i X mają wyżej podane znaczenie końcowym etapem syntezy jest kondensacja barwnika

2

dwuchlorotriazynowego z dwuaminą, którą prowadzi się w środowisku wodnym w temperaturze 30–50°, przy wartości pH 4–7 utrzymywanym dodatkiem środka wiążącego chlorowodor.

Zadawalające wyniki tej kondensacji uzyskuje się na ogół przy zastosowaniu dwuamin o względnie dobrej rozpuszczalności w wodzie takich jak np. 1,3—i 1,4-dwuaminobenzen i jego sulfonowe pochodne lub kwas 4,4-dwuaminodwufenylo-2,2-dwusulfonowy i jego dwumetylowe albo dwumetoksyłowe pochodne.

W przypadku wykorzystania dwuamin o obniżonej rozpuszczalności w wodzie jak np. 4,4-dwuaminodwufenylo-mocznik reakcja kondensacji przebiega powoli, częstokroć nie zachodzi do końca i daje barwnik, którego cząsteczki ulegają agregacji w procesie suszenia ograniczając rozpuszczalność proszku i wywołując „żelowanie” jego wodnych roztworów. Zastosowanie 4,4-dwuamino-dwufenylo-mocznika jako dwuaminy w procesie wytwarzania barwników reaktywnych o ogólnym wzorze 1, w którym symbole R i D mają wyżej podane znaczenia wynika z potrzeby ograniczania i eliminacji zużycia 4,4-dwuaminodwufenylo i jego pochodnych do produkcji barwników ze względu na ich kancerogonne własności.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że kondensacja barwnika dwuchlorotriazynowego o ogólnym wzorze 3, w którym symbole R i D mają uprzednio podane znaczenie z 4,4-dwuaminodwufenylo-mocznikiem w proporcji molowej 2:1 do utworzenia barwnika o ogólnym wzorze 1, w którym R i D posiadają wyżej podane znaczenie

przebiega korzystnie z wysoką wydajnością w środowisku wodnym w obecności kompozycji środków powierzchniowo-czynnych o charakterze anionowym i niejonowym np. alkiloarylosulfonianów sodowych znanych, pospolitych środków piorących do materiałów włókienniczych oraz eterów polialkioglikolowych stosowanych jako emulgatory lub środki zwilżające w procesach wykończalniczych materiałów tekstylnych.

Stwierdzono również, że zastosowanie w powyższej kondensacji wymienionych środków pomocniczych pozwala na zwiększenie stężenia reagentów w środowisku reakcji i uzyskania wysokiej koncentracji czystego barwnika w mieszaninie poreakcyjnej co umożliwia bezpośrednie jej suszenie i wyodrębnienie barwnika w postaci proszku.

Okazało się, że otrzymany tym sposobem barwnik w postaci proszku zachowuje właściwą sobie rozpuszczalność w wodzie nie ulegając zagregowaniu w procesie suszenia.

Sposób wytwarzania barwników reaktywnych z grupy triazyny o ogólnym wzorze 1, w którym symbol R i D mają wyżej podane znaczenie, według wynalazku jest pozbawiony tych wszystkich wad jakie występują w znanych sposobach omówionych uprzednio i dodatkowo umożliwia bezpośrednie suszenie mieszaniny poreakcyjnej z zawartością gotowego barwnika, co zmniejsza udział robocizny i strat substancji związanych z wyodrębnieniem i przeróbką barwnika w postaci pasty.

Sposób wytwarzania barwników reaktywnych z grupy triazyny o ogólnym wzorze 1, w którym D i R posiadają uprzednio podane znaczenie polega na tym, że 4,4-dwuaminodwufenylomocznik rozprowadza się w wodzie do której dodano drobne ilości niejonowego i anionowego środka pomocniczego po czym wprowadza się barwnik dwuchlorotriazynowy o ogólnym wzorze 3, w którym symbole D i R posiadają uprzednio podane znaczenie i całość miesza się w temperaturze 30–40° aż do zakończenia kondensacji utrzymując prawie neutralny odczyn środowiska dozowaniem wodnego roztworu węglanu sodowego.

Po zakończeniu kondensacji mieszaninę reakcyjną filtruje się od ewentualnych zanieczyszczeń i po dodaniu środków stabilizujących suszy się w suszarni rozpyłowej dla otrzymania proszku barwnika reaktywnego. Jako przykłady barwników reprezentowanych przez wzór ogólny 3, a szczególnie przydatnych w sposobie według wynalazku wymienia się: 4-/5'-dwuchlorotriazynyloamino-2'-sulfofenyloazo/-3-metylo-1-/2',5'-dwuchloro-4'-sulfofenylo/-5-pirazolon (CJ Reactive Yellow 1); sól dwusodową kwasu 3-/4'-dwuchloro- triazynyloamino-2'-metylofenylo/-1,5-naftalenodwusulfonowego (CJ Reactive Yellow 4); sól dwusodową kwasu 1-hydroksy-2-/2'-sulfofenyloazo/-6-dwuchlorotriazynylo- amino-3-naftalenosulfonowego (CJ Reactive Orange 1); sól trójsodową kwasu 1-dwuchlorotriazynyloamino-7/2'-sulfofenyloazo/-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego (CJ Reactive Red 1); sól trójsodową kwasu 1-hydroksy-2-/1',5'-dwusulfonaftylo-2'-azo)-6-dwuchlorotriazynylo

N-metyloamino-3-naftalenosulfonowego (CJ Reactive Orange 4); sól dwusodową kwasu 1-hydroksy-2/2'-sulfo-4'-metoksyfenyloazo/-6-dwuchlorotriazynyloamino-3-naftalenosulfonowego (CJ Reactive Red 8); sól trójsodową kwasu 1-/dwuchlorotriazynyloamino-7-/1'-sulfo-naftylo-2'-azo/-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego (CJ Reactive Red 11).

Wynalazek wyjaśniają niżej podane przykłady nie ograniczając jego zakresu. W przykładach tych części i procenty wagowe.

Przykład I. 12,1 części 4,4-dwuaminodwufenylomocznika rozprowadza się w 500 częściach wody z dodatkiem 1 części alkiloarylosulfonianu sodowego (Sulfapol F) i 0,5 części produktu kondensacji wyższych alkoholi alifatycznych z tlenkiem etylenu (Wiltex W) po czym dodaje się 71,7 części soli trójsodowej kwasu 1-dwuchlorotriazynyloamino-7-/2'-sulfofenyloazo"-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego (CJ Reactive Red 1) i mieszaninę ogrzewa się w ciągu 3–4 godzin w temperaturze 30–40°C aż do zakończenia kondensacji utrzymując pH między wartością 6 i 7 dodatkiem roztworu węglanu sodowego.

Po zakończeniu kondensacji co stwierdza się chromatograficznie utworzony roztwór barwnika stabilizuje się dodatkiem mieszaniny ortofosforanów jedno i dwusodowego, ewentualnie filtruje od części nierozpuszczalnych i suszy na suszarni rozpyłowej. Otrzymuje się do części proszku fabrykacyjnego dwuchlorodwutiazynowego czerwonego barwnika reaktywnego o dobrych własnościach aplikacyjno-użytkowych, szczególnie przydatnego do barwienia metodą wyciągową.

W tablicy podano dalsze przykłady zastosowania wynalazku w których sól trójsodową kwasu 1-dwuchlorotriazynylo-7-/2'-sulfenyloazo/-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego zastąpiono równoważną ilością barwnika dwuchlorotriazynowego wpisanego w kolumnie II. W kolumnie III podano kolor otrzymanego barwnika.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników reaktywnych z grupy triazyny o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o nie więcej niż 4 atomach węgla i D oznacza rodnik rozpuszczalnego w wodzie barwnika monoazowego, który ewentualnie może być metalizowany na drodze kondensacji barwnika dwuchlorotriazynowego o ogólnym wzorze 3, w którym symbole R i D posiadają wyżej podane oznaczenie z 4,4'-dwuaminodwufenylomocznikiem w proporcji molarnej 2:1 w środowisku wodnym w podwyższonej temperaturze, **znamienny** tym, że reakcję kondensacji prowadzi się w obecności anionowego środka pomocniczego z grupy alkiloarylosulfonianów i niejonowego środka pomocniczego z grupy eterów polialkioglikolowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że utworzony barwnik dwuchlorodwutiazynowy wyodrębnia się w postaci suchego proszku przez bezpośrednie suszenie mieszaniny poreakcyjnej na suszarni rozpyłowej.

T a b l i c a

Przykład	Barwnik dwuchlorotriazynowy użyty do kondensacji	Barwnik uzyskany
1	2	3
2	4-/5'-dwuchlorotriazynyloamino-2'-sulfofenyloazo/-3-metylo-1-/2'; 5'-dwuchloro-4'-sulfofenylo/-5-pirazolon	zółcień
3	4-/5'-dwuchlorotriazynylamino-2'-sulfofenyloazo/-3-karboksy-1-/4'-sulfofenylo/-5-pirazolon	zółcień
4	sól dwusodowa kwasu 3-/4'-dwuchlorotriazynyloamino-2'-metylofenyloazo/-1,5-naftalenodwusulfonowego	zółcień
5	sól dwusodowa kwasu 3-/4'-dwuchlorotriazynyloamino-2'-aminofenyloazo/-2,5-naftalenodwusulfonowego	zółcień
6	sól trójsodowa kwasu 3-/4'-dwuchlorotriazynylamino-6/7-sulfonaftyloazo/-1,5-naftalenodwusulfonowego	zółcień
7	sól sodowa kwasu 1-/4'-dwuchlorotriazynyloamino-2-metoksyfenyloazo/-3-benzenosulfonowego	zółcień
8	sól sodowa kwasu 1-/4'-dwuchlorotriazynyloaminofenyloazo/-4-benzenosulfonowego	zółcień
9	sól dwusodowa kwasu 1-hydroksy-2-/2'-sulfofenyloazo/-6-dwuchlorotriazynyloamino-3-naftalenosulfonowego	oranż
10 *	sól trójsodowa kwasu 1-hydroksy-2-/1,5'-dwusulfonaftylo-2'-azo/-6-dwuchlorotriazynyloamino-3-naftalenosulfonowego	oranż
11	sól trójsodowa kwasu 1-hydroksy-2-/1',5'-dwusulfonaftylo-2'-azo/-6-dwuchlorotriazynylo-N-metyloamino-3-naftalenosulfonowego	oranż
12	sól dwusodowa kwasu 1-hydroksy-2-/2'-sulfo-4'-metoksyfenyloazo/-6-dwuchlorotriazynyloamino-3-naftalenosulfonowego	szkarłat

1	2	3
13	sól dwusodowa kwasu 1-hydroksy-2-/2'-sulfo-4'-meto-ksyfenyloazo/-6-dwuchlorotriazynylo-N-metyloamino-3-naftalenosulfonowego	szkarłat
14	sól trójsodowa kwasu 1-/dwuchlorotriazynyloamino/-7-/2'-sulfo-4'-metylofenyloazo/-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego	czerwień
15	sól trójsodowa kwasu 1-/dwuchlorotriazynyloamino/-7-/4'-sulfofenyloazo/-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego	czerwień
16	sól czterosodowa kwasu 1-/dwuchlorotriazynyloamino/-7-/1',5'-dwusulfonaftylo-2'-azo/-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego	czerwień
17	sól trójsodowa kwasu 1-/dwuchlorotriazynyloamino/-7-/1'-sulfonaftylo-2'-azo/-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego	rubin
18	sól dwusodowa kwasu 1-hydroksy-2-/5'-sulfo-2'-hydroksyfenyloazo/-6-dwuchlorotriazynoloamino-3-naftalenosulfonowego, kompleks Cu	rubin
19	sól trójsodowa kwasu 1-/dwuchlorotriazynyloamino/-7-/5'-sulfo-2'-hydroksyfenyloazo/-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego kompleks Cu	fiolet
20	sól dwusodowa kwasu 1-hydroksy-2-/2'-sulfofenyloazo/-6-dwuchlorotriazynyloamino-3-naftalenosulfonowego, kompleks Cr	brunat
21	sól czterosodowa kwasu 1-/dwuchlorotriazynyloamino/-7-/1',5'-dwusulfo-3'-naftyloazo/-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego kompleks Cu	błękit
22	sól dwusodowa kwasu 1-/dwuchlorotriazynyloamino/-7-/5'-nitro-2'-hydroksyfenyloazo/-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, kompleks Cr/Co	czern

