



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

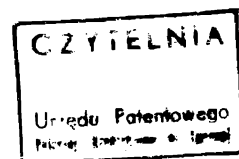
Int. Cl.⁴ C09B 35/00

Zgłoszono: 85 05 20 (P. 253482)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 86 03 25

Opis patentowy opublikowano: 88 02 29



Twórca wynalazku: Jan Baraniak

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

Sposób otrzymywania nowych zieleńi bezpośrednich pochodnych s-triazyny

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych zieleńi bezpośrednich pochodnych s-triazyny o ogólnym wzorze 1, w którym Y oznacza resztę składnika bierno-czynnego szeregu benzenu lub naftalenu, ewentualnie podstawioną, R oznacza atom wodoru albo grupę metylową, etylową, metoksyłową, etoksyłową względnie sulfonową, R₁ oznacza atom wodoru lub grupę metylową, etylową, metoksyłową albo etoksyłową, a X oznacza resztę składnika czynnego szeregu benzenu bądź naftalenu, zawierającą co najmniej jedną grupę sulfonową albo karboksylową.

Sposobem według wynalazku kwas 1-amino-8-0-fenylosulfonylohydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6 dwuazuje się i utworzony związek dwuazoniowy sprzęga w środowisku słabo kwaśnym ze składnikiem bierno-czynnym szeregu benzenu lub naftalenu o ogólnym wzorze Y-NH₂, uzyskany związek monoazowy o ogólnym wzorze 2, w którym Y ma wyżej podane znaczenie, dwuazowuje się i otrzymany związek dwuazoniowy sprzęga ze związkiem dwuchlorotriazynowym o wzorze 3, wytworzonym przez kondensację kwasu 2-amino-5-hydroksynaftalenosulfonowego-7 z 2,4,6-trójkloro-s-triazyną w temperaturze 0-10°C przy pH = 5-7, po czym uzyskany związek disazowy o ogólnym wzorze 4, w którym Y ma wyżej podane znaczenie, kondensuje się ze związkiem monoazowym o ogólnym wzorze 5, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie w temperaturze 40-50°C przy pH = 5-7, a następnie utworzony związek monochlorotriazowy o ogólnym wzorze 6, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się hydrolizie działaniem amoniaku w temperaturze powyżej 70°C przy pH powyżej 10 i wyodrębnia powstały barwnik o ogólnym wzorze 1.

Sposobem według wynalazku jako składniki bierno-czynne szeregu benzenu lub naftalenu o ogólnym wzorze Y-NH₂ przykładowo mogą być użyte: o-, m- lub p-anizydyna, o-, m- albo p-toluidyna, p-krezydyna, 2,5-ksylidyna, 1-naftyloamina, kwas 1-aminonaftalenosulfonowy-6 bądź -7 względnie mieszanina tych kwasów.

Stwierdzono, że sposobem według wynalazku korzystnie jest prowadzić w jednej operacji hydrolizę utworzonego związku monochlorotriazowego o ogólnym wzorze 6 równocześnie z wyo-

odrębnieniem powstającego barwnika o ogólnym wzorze 1 poprzez suszenie w temperaturze powyżej 70°C mieszaniny poreakcyjnej po kondensacji, do której uprzednio wprowadzono amoniak. Suszenie zalkalizowanej dodatkiem amoniaku mieszaniny poreakcyjnej po kondensacji może być przykładowo prowadzone w suszarni owiewowej, próżniowej, fluidyzacyjnej lub korzystnie w suszarni rozpyłowej.

Otrzymane sposobem według wynalazku nowe barwniki barwią włókna celulozowe na kolor zielony na drodze wyczerpania z wodnych kąpeli, wykazując wysokie powinowactwo do barwionych włókien, a uzyskiwane wybarwienia odznaczają się wysokimi odpornościami na czynniki mokre, tarcie i światło.

Stwierdzono, że otrzymywane sposobem według wynalazku barwniki wykazują również przydatność do barwienia papieru oraz włókien i wyrobów poliamidowych.

Nowe barwniki mogą być stosowane z innymi barwnikami bezpośrednimi do barwienia włókien celulozowych, a także z bezpośrednimi do barwienia włókien celulozowych, a także z innymi barwnikami bezpośrednimi, a z barwnikami kwasowymi, metalokompleksami lub zawiesinowymi do barwienia mieszanek włókien celulozowych z innymi rodzajami włókien.

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

Przykład I. 45,9 części kwasu 1-amino-8-0-fenylosulfonylohydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 rozpuszcza się w mieszaninie 250 części wody i 6,5 części węgla sodowego, dodaje 30 części kwasu solnego 30% i utrzymując temperaturę 5-15° dwuazowuje przez wprowadzenie roztworu 7 części azotynu sodowego w 25 częściach wody. Do zawiesiny dwuazozwiązku ochłodzonej temperatury 0° wlewa się 12,1 części 2,5-ksylidyny i utrzymując temperaturę 5-15° dodaje się stopniowo ług sodowy 10% dla utrzymania pH = 3-4. Całość miesza się w temperaturze 5-15° do zakończenia reakcji sprzęgania. Następnie w temperaturze 20-25° dodaje się 50 części kwasu solnego 30% i 40 części chlorku sodowego i wydzielony osad filtruje się. Uzyskaną pastę rozpuszcza się w mieszaninie 450 części wody i 8 części wodorotlenku sodowego, dodaje 7 części azotynu sodowego i utrzymując temperaturę 10-20° dwuazuje przez wprowadzenie 40 części kwasu solnego 30%. 23,9 części kwasu 2-amino-5-hydroksynaftalenosulfonowego-7 rozpuszcza się w 300 częściach wody i dodaje do 18,5 części 2,4,6-trójkloro-s-triazyny w postaci zdyspergowanej zawiesiny w 250 częściach wody i prowadzi reakcję kondensacji, utrzymując temperaturę 0-5°. Do otrzymanego roztworu dodaje się uprzednio otrzymaną zawiesinę związku dwuazoniowego. Całość miesza się dodając jednocześnie ług sodowy 10% dla utrzymania pH środowiska reakcji w granicach 6-8, w temperaturze 5-15 do zakończenia sprzęgania. Po zakończeniu sprzęgania do otrzymanego roztworu wprowadza się 42,1 części kwasu 1-amino-3-metylobenzeno(4-azo-2)naftalenodwusulfonowego-4,8 rozpuszczonego w 100 częściach wody i ogrzewa do temperatury 40-50°. Całość miesza się w temperaturze 40-50°, utrzymując pH = 5-6 przez dodawanie ługu sodowego 10%, do zakończenia reakcji kondensacji. Następnie uzyskany roztwór ogrzewa się do temperatury 80-90°, dodaje 120 części wody amoniakalnej 20% i miesza w temperaturze 80-90° do zakończenia reakcji hydrolizy. Otrzymany produkt wyodrębnia się z masy poreakcyjnej przez wysolenie dodatkiem chlorku sodowego i odfitrowanie. Po wysuszeniu otrzymuje się 160 części barwnika barwiącego włókna celulozowe na kolor zielony.

Przykład II. 45,9 części kwasu 1-amino-8-0-fenylosulfonylohydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 rozpuszcza się i dwuazowuje sposobem opisanym w przykładzie I. 13,7 części p-kryzydyny rozpuszcza się w mieszaninie 150 części wody i 15 części kwasu solnego 30% w temperaturze 80°. Do zawiesiny dwuazozwiązku ochłodzonej do temperatury 0° wlewa się roztwór p-kryzydyny i utrzymując temperaturę 5-15° dodaje stopniowo ług sodowy 10% dla utrzymania pH = 5-6. Całość miesza się w temperaturze 5-15° do zakończenia sprzęgania. Następnie dodaje się 75 części kwasu solnego 30% i 70 części chlorku sodowego i wydzielony osad fitruje. Uzyskaną pastę rozpuszcza się w mieszaninie 400 części wody i 9 części wodorotlenku sodowego, dodaje 7 części azotynu sodowego i utrzymując temperaturę 10-20° dwuazuje się przez wprowadzenie 40 części kwasu solnego 30%. 23,9 części kwasu 2-amino-5-hydroksynaftalenosulfonowego-7 rozpuszcza się i kondensuje z 18,5 części 2,4,6-trójkloro-s-triazyny sposobem opisanym w przykładzie I. Do otrzymanego roztworu wprowadza się uprzednio otrzymaną zawiesinę dwuazozwiązku. Całość

miesza się, dodając jednocześnie ług sodowy 10% dla utrzymania pH środowiska reakcji w granicach 6–8, w temperaturze 5–15 do zakończenia sprzęgania. Po zakończeniu sprzęgania do otrzymanego roztworu wlewa się 25,7 części kwasu 4-aminobenzenoazosalicylowego rozpuszczonego w 100 częściach wody i ogrzewa do temperatury 40–50°. Całość miesza się w temperaturze 40–50° utrzymując pH = 5–6 przez dodawanie ługu sodowego 10% do zakończenia reakcji kondensacji. Do uzyskanego roztworu dodaje się 180 części wody amoniakalnej 20%, całość ogrzewa się do temperatury 80° i poddaje suszeniu w suszarni rozpyłowej. Uzyskuje się 220 części barwnika barwiącego włókna celulozowe na kolor zielony.

Przykład III. 45,9 części kwasu 1-amino-8-0-fenylosulfonylohydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 rozpuszcza się i dwuazuje sposobem podanym w przykładzie I. 22,3 części kwasu 1-aminonftalenosulfonowego-7 rozpuszcza się w 350 częściach wody, dodaje 4 części octanu sodowego i wlewa się do otrzymanej uprzednio zawiesiny dwuazozwiązku. Całość miesza się do zakończenia sprzęgania, utrzymując temperaturę 5–15° i pH w zakresie 5,5–6,5 przez stopniowe dodawanie węglanu sodowego. Następnie dodaje się 50 części kwasu solnego 30% oraz 80 części chlorku sodowego i wydzielony osad filtruje. Uzyskaną pastę rozpuszcza się w mieszaninie 350 części wody i 5 części wodorotlenku sodowego, dodaje 30 części kwasu solnego 30% i utrzymując temperaturę 10–20° dwuazuje barwnik monoazowy przez wprowadzenie 7 części azotynu sodowego. 23,9 części kwasu 2-amino-5-hydroksynaftalenosulfonowego-7 rozpuszcza się i kondensuje z 18,5 części 2,4,6-trójkloro-s-triazyny sposobem opisanym w przykładzie I. Do otrzymanego roztworu wprowadza się uprzednio uzyskaną zawiesinę dwuazozwiązku. Całość miesza się w temperaturze 5–15° dodając jednocześnie ług sodowy 10% dla utrzymania pH = 6–8, do zakończenia sprzęgania. Po zakończeniu sprzęgania do otrzymanego roztworu wlewa się roztwór 32,1 części kwasu 1-amino-2-metoksy-5-metylobenzeno(4-azo-1)benzenosulfonowego-4 rozpuszczonych w 120 częściach wody i ogrzewa do temperatury 40–50°. Całość miesza się w temperaturze 40–50° utrzymując pH = 5–6 przez dodanie ługu sodowego 10% do zakończenia kondensacji. Do uzyskanego roztworu dodaje się 180 części wody amoniakalnej 20%, całość ogrzewa się do temperatury 80° i poddaje się suszeniu w suszarni rozpyłowej. Uzyskuje się 235 części barwnika barwiącego włókna celulozowe na kolor zielony.

Przykład IV. 45,9 części kwasu 1-amino-8-0-fenylosufonylohydroksynaftalenodwusulfonowego-3,6 rozpuszcza się i dwuazuje sposobem podanym w przykładzie I. 14,3 części 1-naftyloaminy rozpuszcza się w mieszaninie 350 części wody i 14 części kwasu solnego 30% w temperaturze 90°. Otrzymany roztwór wlewa się do zawiesiny dwuazozwiązku i utrzymując temperaturę 15–25° oraz pH w zakresie 5–6, przez stopniowe dodawanie węglanu sodowego, miesza całość do zakończenia sprzęgania. Następnie dodaje się 20 części kwasu siarkowego 48% i dwuazuje barwnik monoazowy w temperaturze 20–25° przez wprowadzenie 7 części azotynu sodowego. Otrzymany dwuazozwiązek wydziela się dodatkiem chlorku sodowego i filtruje. Uzyskaną pastę miesza się z 600 częściami wody. 23,9 części kwasu 2-amino-5-hydroksynaftalenosulfonowego-7 rozpuszcza się i kondensuje z 18,5 częściami 2,4,6-trójklorotriazyny sposobem opisanym w przykładzie I. Do otrzymanego roztworu wprowadza się uprzednio przygotowaną zawiesinę dwuazozwiązku. Całość miesza się w temperaturze 5–15°, dodając jednocześnie ług sodowy 10% dla utrzymania pH w zakresie 6–8, do zakończenia sprzęgania. Do uzyskanej mieszaniny poreakcyjnej wlewa się roztwór 30,7 części kwasu 1-amono-2-metoksybenzeno(4-azo-1)benzenosulfonowego-3 rozpuszczonych w 90 częściach wody i ogrzewa do temperatury 40–50°. Całość miesza się w temperaturze 40–50°, utrzymując pH = 5–6 przez dodawanie ługu sodowego 10%, do zakończenia kondensacji. Następnie uzyskany roztwór ogrzewa się do temperatury 80–90°, dodaje 120 części wody amoniakalnej 20% i miesza w temperaturze 80–90° do zakończenia hydrolizy. Otrzymany produkt wyodrębnia się z masy poreakcyjnej przez wysolenie dodatkiem chloru sodowego i odfiltrowanie. Po wysuszeniu otrzymuje się 165 części barwnika barwiącego włókna celulozowe na kolor zielony.

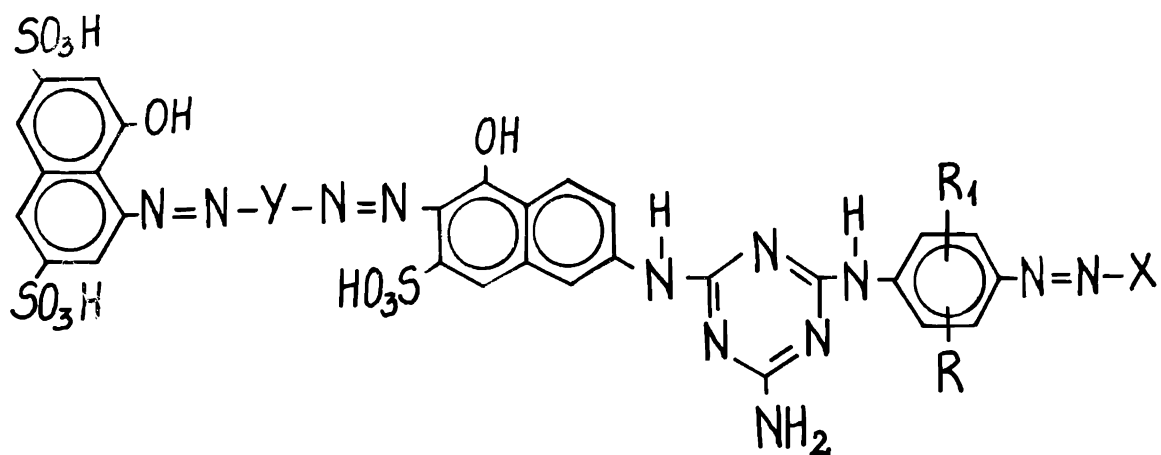
Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób otrzymywania nowych zieleni bezpośrednich pochodnych s-triazyny o ogólnym wzorze I, w którym Y oznacza resztę składnika bierno-czynnego szeregu benzenu lub naftalenu,

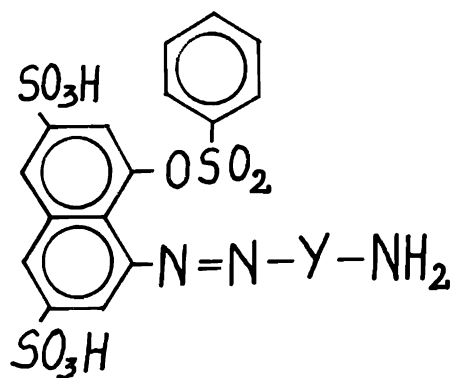
ewentualnie podstawioną, R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, etylową, metoksyłową, etoksyłową względnie sulfonową, R₁ oznacza atom wodoru lub grupę metylową, etylową metoksyłową albo etoksyłową, a X oznacza resztę składnika czynnego szeregu benzenu bądź naftalenu, zawierającą co najmniej jedną grupę sulfonową albo karboksylową, **znamienny tym**, że kwas 1-amino-8-0-fenylosulfonylohydroksynaftalenodwusulfonowy-3,6 dwuazuje się i utworzony związek dwuazoniowy sprzęga w środowisku słabo kwaśnym ze składnikiem bierno-czynnym szeregu benzenu lub naftalenu o ogólnym wzorze 2, w którym Y ma wyżej podane znaczenie, dwuazuje się i otrzymany związek dwuazoniowy sprzęga ze związkiem dwuchlorotriazynowym o wzorze 3, wytworzony przez kondensację kwasu 2-amino-5-hydroksynaftalenosulfonowego-7 z 2,4,6-trójchloro-s-triazyną w temperaturze 0–10°C przy pH = 5–7, po czym uzyskany związek disazowy o ogólnym wzorze 4, w którym Y ma wyżej podane znaczenie, kondensuje się ze związkiem monoazowym o ogólnym wzorze 5, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, w temperaturze 40–50°C przy pH = 5–7, a następnie utworzony związek monochlorotriazynowy o ogólnym wzorze 6, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się hydrolizie działaniem amoniaku w temperaturze powyżej 70°C przy pH powyżej 10 i wyodrębnia powstały barwnik o ogólnym wzorze 1.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prowadzi się w jednej operacji hydrolizę utworzonego związku monochlorotriazynowego o ogólnym wzorze 6 równocześnie z wyodrębnieniem powstającego barwnika o ogólnym wzorze 1 poprzez suszenie w temperaturze powyżej 70°C zalkalizowanej dodatkiem amoniaku mieszaniny poreakcyjnej po kondensacji.

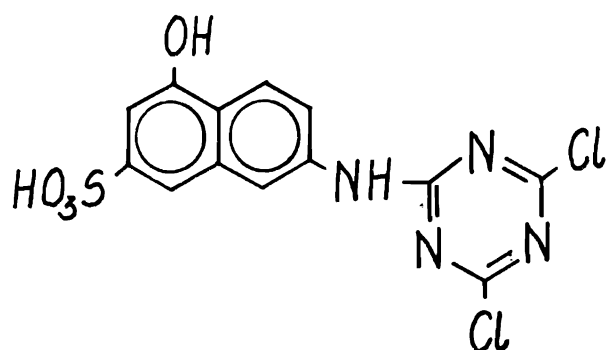
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że suszenie zalkalizowanej dodatkiem amoniaku mieszaniny poreakcyjnej po kondensacji prowadzi się w suszarni rozpyłowej.



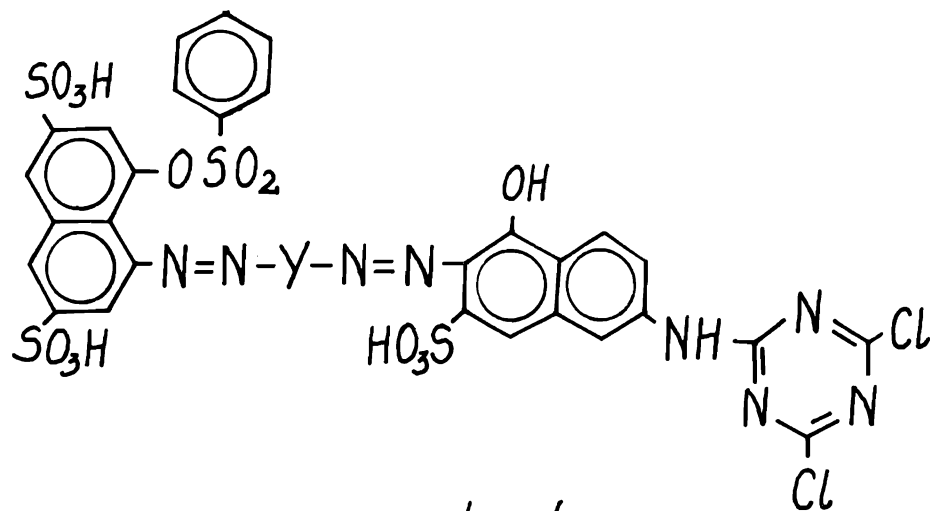
wzór 1



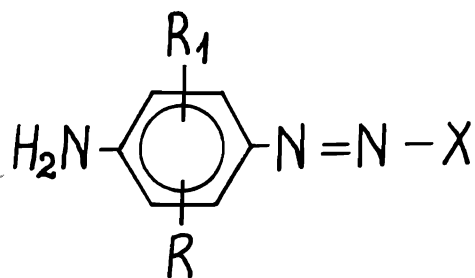
wzór 2



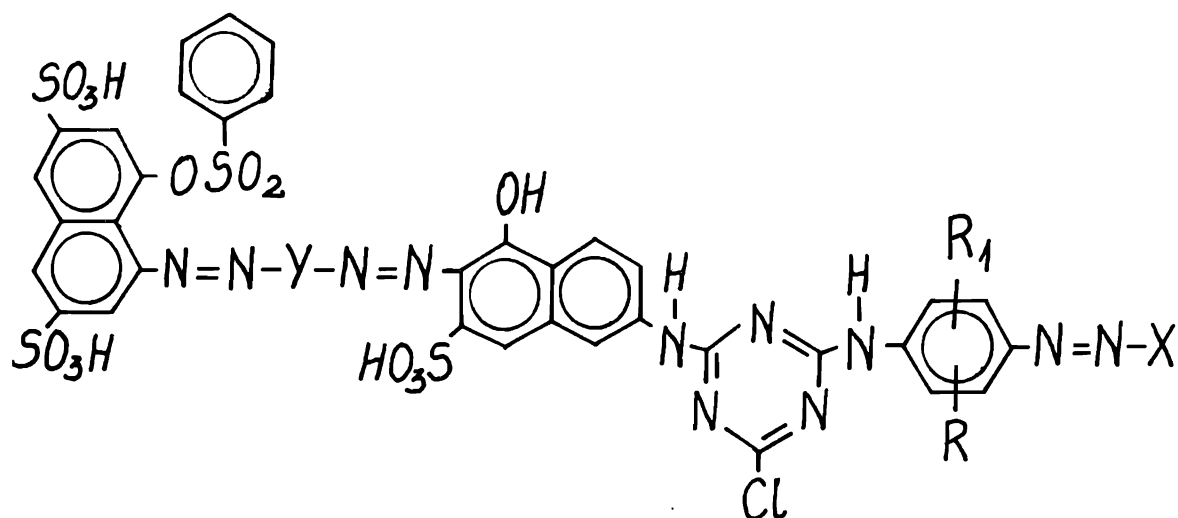
wzór 3



wzór 4



wzór 5



wzór 6