



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.05.1969 (P. 133 600)

Pierwszeństwo: 17.05.1968 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 15.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 17.11.1975

Kl. 22a,62/08

MKP C09b 62/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
w Warszawie

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych reaktywnych barwników

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników reaktywnych o ogólnym wzorze 1, w którym jeden z symboli X oznacza resztę 2-chloro (lub bromo)-4-alkoksy- lub 4-alkiloalkoksy-1,3,5-triazyny-6 związaną za pomocą mostka o wzorze 2, w którym n oznacza liczbę całkowitą o wartości nie wyższej od 4, a drugi z symboli X oznacza atom wodoru, natomiast R oznacza resztę aminową pochodnej benzenu podstawionego co najmniej jedną grupą sulfonową umiejscowioną w pozycji orto do grupy aminowej.

Sposób wytwarzania nowych barwników polega na tym, że poddaje się sprzęganiu zdwuazowaną aminę z szeregu benzenu, zawierającą co najmniej jedną grupę sulfonową umiejscowioną w położeniu orto do grupy aminowej, ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 3, w którym jeden z symboli X oznacza atom wodoru, a drugi z tych symboli oznacza ugrupowanie o wzorze 4, w którym n ma wyżej podane znaczenie, po czym otrzymany barwnik azowy poddaje się reakcji z pochodną 2,6-dwuchloro(lub dwubromo)-1,3,5-triazyny, jak zwłaszcza 4-alkoksy- lub 4-alkiloalkoksy-2,6-dwuchloro-1,3,5-triazyna do uzyskania odpowiedniej pochodnej monohalogenotriazyny, z tym, że reakcję z pochodną 2,6-dwuchlorowco-triazyny prowadzi się ewentualnie przed reakcją sprzęgania.

2

W sposobie według wynalazku jako odpowiednie aminy z szeregu benzenu wymienia się na przykład kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy oraz kwas 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowy, przy czym należy zaznaczyć, że stosowane kwasy o-sulfonowe można bardzo łatwo zarówno dwuazować jak i sprzęgać, przy czym sprzęganie przebiega szczególnie łatwo w środowisku wodnym, zwłaszcza alkalicznym.

Jako dwuchlorowcoalkoksytriazyny według wynalazku można stosować następujące:
2,6-dwuchloro-(lub bromo)-4-metoksy-, -4-etoksy, -4-propyloksy-, -4-butyloksy-, -4-(2-metylopropyloksy)-, -2-pentyloksy-, -4-(3-metylobutyloksy)-, -4-(2-metylobutyloksy)-, -4-heksyloksy-, -4-(2-dwumetylopentyloksy)-, -4-(2-chloroetoksy), -4-(3-chloropropyloksy)-, -4-(2-metoksyetoksy)-, -4-(2-etoksyetoksy)-, -4-(2-butyloksyetoksy)-, -4-(3-metoksybutyloksy)-, -4-(2-(2-metoksyetoksy)-etoksy)-, -4-(2-etoksyetoksymetoksy)-, -4-(2-etylomerkaptioetoksy-2-(2-fenoksyetoksy)-, -4-cykloheksylo-metoksy-, -4-(2-acetyloksyetoksy)-, -4-furfuryloksy-, -4-czterohydrofurfuryloksy-, -4-(2-butano-1-oksy)-, -4-karboksymetoksy-, -4-(1-metyloetoksy)-, -4-(1-metylopropyloksy)-, -4-(1-metylopentyloksy)-, -4-(1-etoksymetylo-2-etoksyetoksy)-, -4-(1,2-dwumetylopropyloksy)-, -4-cyklopentyloksy-, -4-cykloheksyloksy-, -4-(2-metylocykloheksyloksy)-, -4-czterohydrofurfurylo(3)-oksy-, -4-benzylloksy-, -4-(2-hydroksybenzylloksy)-, -2-(4-metoksybenzyllok-

3 sy)- lub -4-(3-fenyloallilooksy)-1,3,5-triazyny.

Stosowane w sposobie według wynalazku alko-
ksylove pochodne triazyny można wytworzyć przez
poddanie reakcji chlorku lub bromku cyjanuru z
odpowiednimi alkoholami. Otrzymane alkoksydwu-
chlorowcotriazyny kondensuje się w sposobie wed-
ług wynalazku ze składnikiem biernym o wzorze
3, przy czym kondensację prowadzi się według
znanych metod, na przykład w środowisku wod-
nym w obecności środka wiążącego kwas, jak wę-
glań sodu lub potasu lub wodorotlenki metali al-
kalicznych i tym podobne inne ogólnie stosowane
związki.

W wytworzonych sposobem według wynalazku
nowych reaktywnych barwnikach można łatwo
wymienić labilny atom chlorowca z reaktywnej
wobec włókna reszty triazynowej, na przykład za
pomocą reakcji z III-rzęd.-aminą lub hydrazyną,
jak dwumetylohydrazyna i otrzymać w ten sposób
reaktywne barwniki, w których odszczepialny pod-
stawnik stanowi grupę związaną z atomem węgla,
korzystnie czwartorzędową grupę amoniową lub
hydrazynową związaną z heterocykliczną resztą,
jak na przykład grupa o wzorze 5, w którym Z₂
oznacza zeteryfikowaną grupę hydroksylową.

Wytworzone sposobem według wynalazku nowe
barwniki są wartościowymi barwnikami do bar-
wienia i drukowania najróżnorodniejszych mate-
riałów, zwłaszcza poliwodorotlenowych o struktu-
rze włóknistej, jak materiały zawierające celulozę,
włókna syntetyczne, na przykład z regenerowanej
celulozy lub naturalnych materiałów celulozowych,
na przykład błonnika lnu lub przede wszystkim
bawełny. Barwniki te nadają się do tak zwanego
barwienia bezpośredniego z obfitej alkalicznej, e-
wentualnie zawierającej dużo soli wodnej kąpeli
farbiarskiej, a zwłaszcza do drukowania w którym
to sposobie barwnik nanosi się na materiały przez
zadrukowanie lub napawanie i utrwalą się za po-
mocą środka wiążącego kwas, ewentualnie pod
wpływem ciepła.

W celu poprawienia trwałości wybarwień na mo-
kro tak otrzymanych wybarwień i druków wybar-
wione materiały spłukuje się dokładnie zimną i
gorącą wodą, ewentualnie przy dodaniu środków
działających dyspergująco i umożliwiających usu-
nięcie nieutrwalonych części barwnika w wyniku
dyfuzji.

Barwniki według wynalazku charakteryzują się
przede wszystkim wysokim stopniem utrwalania,
zwiększoną reaktywnością i łatwą wypieralnością
nieutrwalonego barwnika, a otrzymane wybarwie-
nia odznaczają się bardzo dobrą odpornością na
pranie.

W porównaniu do znanych następnie porówny-
wanych barwników, które zawierają resztę 2-ami-
no-4,6-dwuchloro-(lub -dwubromo)-triazyny, pro-
dukty otrzymane według wynalazku wykazują zna-
czne zalety i tak na przykład nadają się zwłaszcza
do dwufazowych metod drukowania.

Pośród nowych barwników szczególnie cennym
jest barwnik o wzorze 6, w którym R oznacza re-
szczę benzenu podstawioną grupą sulfonową w po-
zycji orto do mostka azowego, a X oznacza resztę
4-(1-metyloetoksy)-2-chloro-1,3,5-triazyny otrzy-

4 mywany sposobem według wynalazku przez sprzę-
ganie zdwuazowanego kwasu 1-aminobenzeno-2-
-sulfonowego, z kwasem 2-N-metyloamino-8-hy-
droksynaftaleno-6-sulfonowym i następną konden-
sacją otrzymanego związku dwuazowego z 4-(1-
metyloetoksy)-2,6-dwuchlorotriazyny, jak i barw-
nik o wzorze 6, w którym R ma wyżej podane
znaczenie, a X oznacza resztę 4-metoksy-2-chloro-
-1,3,5-triazyny, który wytwarza się w analogiczny
sposób z tym, że jako triazynę stosuje się 2,6-dwu-
chloro-4-metoksytriazynę jak i barwniki o wzorze
6, w którym R oznacza resztę benzenu podstawio-
ną w położeniu 2 i 5 grupami sulfonowymi, nato-
miast X oznacza odpowiednio resztę 4-(1-metylo-
etoksy)-2-chloro-1,3,5-triazyny lub 4-metoksy-2-
-chloro-1,3,5-triazyny, przy czym wytwarza się je
przez prowadzenie w dowolnej kolejności takich
reakcji, jak sprzęganie zdwuazowanego kwasu 1-
-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego z kwasem 2-N-
-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowym i
kondensacją otrzymanego związku dwuazowego od-
powiednio z 4-(1-metyloetoksy)-2,6-dwuchlorotria-
zyną lub z 2,6-dwuchloro-4-metoksytriazyną. Uży-
te powyżej określenie „w dowolnej kolejności” ozna-
cza, że można zarówno kondensować z triazyną
wytworzony uprzednio barwnik dwuazowy, jak też
najpierw poddać kondensacji z triazyną składnik
bierny a następnie sprzęgać wytworzony związek
ze zdwuazowaną aminą.

Sposób według wynalazku ilustrują niżej podane
przykłady, w których o ile nie podano inaczej,
części oznaczają części wagowe, procenty oznaczają
procenty wagowe, a temperatury podane są w
stopniach Celsjusza.

Przykład I. 25,3 części kwasu 2-N-metylo-
amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowego zawiesz-
ają się w 300 częściach wody i za pomocą węglanu so-
du przeprowadza barwnik do roztworu. Do obojęt-
nego roztworu dodaje się 18 części 2,6-dwuchloro-
-4-metoksy-triazyny i miesza mieszaninę w ciągu
2-godzin w temperaturze 20° przy czym utrzymuje
się słabo kwaśne środowisko reakcji przez wkra-
planie rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodu.
Otrzymany roztwór zadaje się 20 częściami węgl-
anu sodu i dodaje dwuazowy związek otrzymany z 17,3
części kwasu aminobenzeno-2-sulfonowego w tem-
peraturze 0—5°. Otrzymany barwnik wysala się
przez dodanie chlorku sodu, odfiltrowuje i suszy
pod próżnią w temperaturze 50°. Barwnik barwi
bawełnę w pomarańczowych odcieniach.

Otrzymuje się taki sam barwnik, poddając bar-
wnik aminoazowy otrzymany ze zdwuazowanego
kwasu aminobenzeno-2-sulfonowego i kwasu 2-me-
tylo - amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowego
kondensacji z 2,6-dwuchloro-4-metoksytriazyną w
temperaturze 30° i przy wartości pH od 5 do 7.

Według powyższego przykładu otrzymuje się z
wymienionych w następującej tabeli składników
dwuazowych, składników sprzęgania i pochodnych
triazynowych dalsze barwniki, które barwią ba-
wełnę w odcieniach podanych w ostatniej kolum-
nie.

W analogiczny sposób można wytworzyć następ-
ne wymienione w tablicy barwniki o wzorze 1,
jeśli stosuje się składniki wymienione w poszcze-

5
gólnych kolumnach tej tablicy. Barwniki te umożliwiają uzyskanie wybarwień w odcieniach podanych w ostatniej kolumnie tablicy.

6
części wody, 20 części mocznika, 1 część kwaśnego n-nitrobenzenosulfonianu sodu oraz 2 części węglanu sodu.

Tablica

Składnik dwuazowy	Składniki sprzęgania	Pochodne triazynowe	Odcienie
1 kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwas 2-N-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	2,6-dwuchloro-4-metoksy-triazyna	pomarańczowy
2 kwas 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowy	"	"	pomarańczowy
3 kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	"	4-(2-etoksyetoksy)-2,6-dwuchlorotriazyna	pomarańczowy
4 kwas 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowy	"	"	pomarańczowy
5 "	"	2,6-dwuchloro-4-etoksy-triazyna	pomarańczowy
6 kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwas 2-(2-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	2,6-dwuchloro-4-metoksy-triazyna	pomarańczowy
7 kwas 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowy	kwas 2-(2-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftalenosulfonowy	4-(2-metyloetoksy)-2,6-dwuchlorotriazyna	szkarłatny
8 kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwas 2-N-etyloamino-5-oksynaftaleno-7-sulfonowy	4-(2-etoksyetoksy)-2,6-dwuchlorotriazyna	pomarańczowy
9 kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	"	4-metoksy-2,6-dwuchlorotriazyna	pomarańczowy
10 kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwas 2-N-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	4-(1-metyloetoksy)-2,6-dwuchlorotriazyna	pomarańczowy
11 kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwas 2-N-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"	pomarańczowy
12 kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	"	4-benzylloksy-2,6-dwuchlorotriazyna	pomarańczowy
13 kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	"	4-(1-metylo-2-metoksyetoksy)-2,6-dwuchlorotriazyna	pomarańczowy
14 kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	"	4-(2-metoksypropyloksy)-2,6-dwuchlorotriazyna	pomarańczowy
15 kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	"	4-etoksy-2,6-dwuchlorotriazyna	pomarańczowy

Barwienie bawełny. 2 części barwnika otrzymanego według przykładu I rozpuszcza się w 100 częściach wody z dodatkiem 0,5 części kwaśnego m-nitrobenzenosulfonianu sodu. Otrzymanym roztworem napawa się tkaninę bawełnianą tak, że przybiera ona 75% swojej wagi i następnie suszy. Następnie tkaninę napawa się roztworem o temperaturze 20°, który zawiera w litrze 5 g wodorotlenku sodu i 300 g chlorku sodu, wyżyma się do 75% przyrostu wagi, paruje w ciągu 20—30 sekund w temperaturze 100—101°, płucze, gotuje w ciągu 15 minut w 0,3% roztworze niejonowego środka piorącego, płucze i suszy.

Drukowanie bawełny: 2 części barwnika otrzymanego według przykładu rozprasza się podczas szybkiego mieszania w podstawowym zagęszczalniku zawierającym 45 części 5% alginianu sodu, 32

Tak otrzymaną pastą do druku drukuje się tkaniny bawełniane na maszynie do drukowania Rouleaux i paruje otrzymany zadrukowany materiał w ciągu 1—2 minut w temperaturze 100° w parze nasyconej. Zadrukowaną tkaninę następnie dokładnie płucze się w zimnej i gorącej wodzie, przez co części chemiczne nieutralowane pozwalają się łatwo usunąć z włókna, a następnie suszy się.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania reaktywnych barwników o ogólnym wzorze 1, w którym jeden z symboli X oznacza resztę 2-chloro(lub bromo)-4-alkoksy- lub -4-alkiloalkoksy-1,3,5-triazyny-6 związaną za pomocą mostka o wzorze 2, w którym n oznacza liczbę całkowitą o wartości nie wyższej od 4, a dru-

gi z symboli X oznacza atom wodoru, natomiast R oznacza resztę aminową pochodnej benzenu podstawionego co najmniej jedną grupą sulfonową umiejscowioną w pozycji orto do mostka azowego, **znamienny tym**, że poddaje się sprzęganiu zdwuazowaną aminę z szeregu benzenu podstawionego co najmniej jedną grupą sulfonową umiejscowioną w pozycji orto do grupy aminowej, ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 3, w którym jeden z symboli X oznacza atom wodoru, a drugi z tych symboli oznacza ugrupowanie o wzorze 4, w którym n ma wyżej podane znaczenie i otrzymany barwnik azowy poddaje się reakcji z pochodną 2,6-dwuchloro(lub dwubromo)-1,3,5-triazyny, jak zwłaszcza 4-alkoksy- lub 4-alkiloalkoksy-, 2,6-

dwuchloro-1,3,5-triazyna do uzyskania odpowiedniej pochodnej monohalogenotriazyny, z tym, że reakcję z 2,6-dwuchlorowcotriazyną prowadzi się ewentualnie przed reakcją sprzęgania.

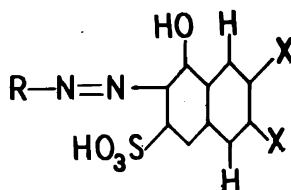
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji sprzęgania zdwuazowany kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy, z kwasem 2-N-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowym, po czym otrzymany związek dwuazowy kondensuje się z 4-(1-metyloetoksy)-2,6-dwuchlorotriazyną i o-

trzymuje związek o wzorze 6, w którym 6 oznacza resztę benzenu podstawioną grupą sulfonową w pozycji orto do mostka azowego, a X oznacza resztę 4-(1-metyloetoksy)-2-chloro-1,3,5-triazyny.

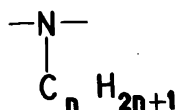
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji sprzęgania zdwuazowany kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy z kwasem 2-N-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowym, po czym otrzymany związek dwuazowy kondensuje się z 4-metoksy-2,6-dwuchlorotriazyną i otrzymuje związek o wzorze 6, w którym R ma znaczenie takie jak w 2 zastrz., a X oznacza resztę 4-metoksy-2-chloro-1,3,5-triazyny.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji sprzęgania zdwuazowany kwas 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowy, z kwasem 2-N-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowym, po czym otrzymany związek dwuazowy kondensuje się z 4-(1-metyloetoksy)-2,6-dwuchlorotriazyną.

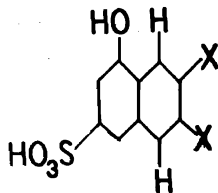
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji sprzęgania zdwuazowany kwas 1-amino-2,5-dwusulfonowy, z kwasem 2-N-metyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowym, po czym otrzymany związek dwuazowy kondensuje się z 2,6-dwuchloro-4-metoksytriazyną.



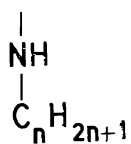
Wzór 1



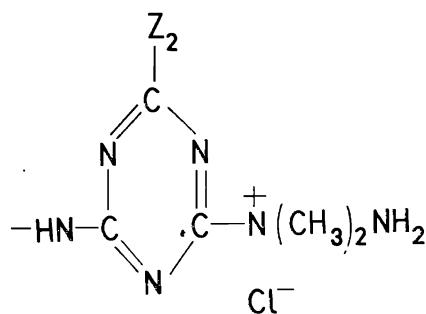
Wzór 2



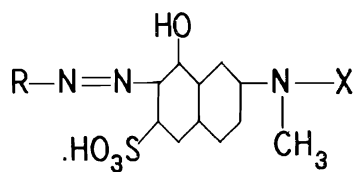
Wzór 3



Wzór 4

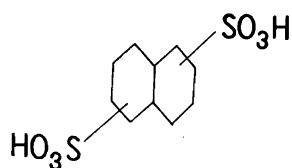


Wzór 5

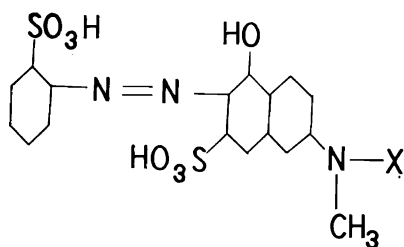


Wzór 6

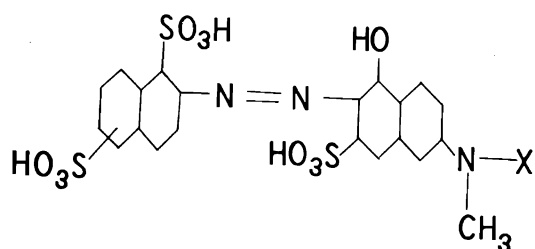




Wzór 7



Wzór 8



Wzór 9

