



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

197332

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 01 12 67

(21) [PV 8522-67]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 01 12 66
[17182/66] Švýcarsko

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 15 05 83

[51] Int. Cl.³
C 09 B 62/04

[72] [73]

Autor vynálezu

de MONTMOLLIN RENÉ dr., RIEHEN (Švýcarsko)

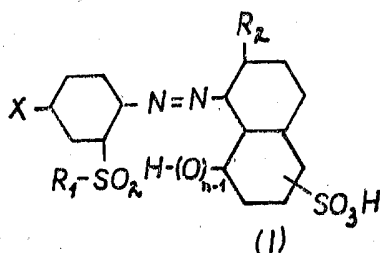
a současně

majitel patentu

(54) Způsob přípravy monoazobarviv

1

Vynález se týká nových cenných mono-
azobarviv obecného vzorce I



kde znamená

X heterocyklický s vláknem reaktivní sub-
stituent, jako je 2,4-dichlortriazinová skupi-
na, nebo alifatickou halogenovanou acyl-
aminoskupinu vybranou ze souboru zahrnu-
jícího α,β -dichlorpropionylaminoskupinu,
 α,β -dibrompropionylaminoskupinu, α -chlor-
akrylaminoskupinu a α -bromakrylaminosku-
pinu,

R₁ zbytek benzenu obsahující skupinu ky-
seliny sulfonové, substituovaný popřípadě
atomem halogenu acylaminoskupinou s 2 až
4 atomy uhlíku v acylovém podílu nebo me-
thylovou skupinu,

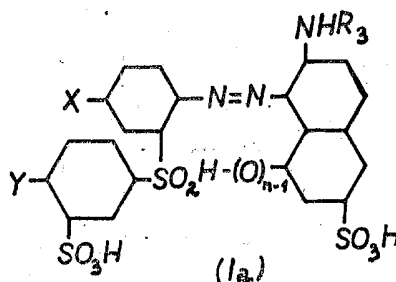
R₂ aminoskupinu, alkylaminoskupinu s 1

2

až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu nebo
fenylaminoskupinu,

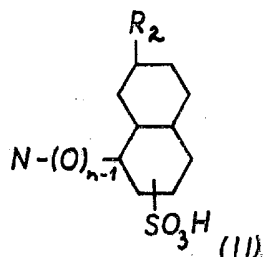
n kladné celé číslo nejvýše 2.

Vynález se především vztahuje na barvi-
va, která odpovídají obecnému vzorci Ia

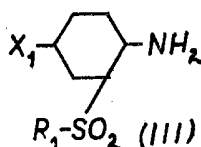


kde X je heterocyklický na vlákně reagující
substituent s výhodou alifatická, halogeno-
vaná acylaminoskupina s nejvýše 13 atomy
uhlíku v acylové složce jako α,β -dichlo-
ne-uhlíku v acylové složce jako α,β -dichlor-
nebo α,β -dibrompropionylaminoskupin nebo
 α -chlor- nebo α -bromakrylamínové skupiny,
n má význam jako ve vzorci I, Y je atom
halogenu, acylaminová skupina s nejvýše
13 atomy uhlíku v acylové složce zvláště
methylová skupina nebo atom vodíku a R₃
je fenylový zbytek, alkylový zbytek s 1 až
4 atomy uhlíku, nebo atom vodíku.

Nové monoazobarviva lze připravovat tak, že se kopulační komponenty obecného vzorce II



uvádějí v reakci s diazosloučeninami z aminů obecného vzorce III

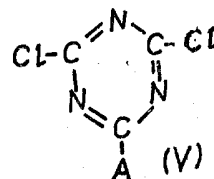


kde R₂, n a R₁ mají výše uvedený význam, a X₁ je acylaminová skupina s nejvýše 13 atomy uhlíku v acylové složce, přičemž před kopulací nebo po kopulaci se acylací příslušné aminové skupiny zavádí místo skupiny X₁ na vlákně reagující acylaminová skupina X.

Aminy používané jako výchozí látky vzorce III lze získat účelně reakcí 1,4-diaminobenzenu s anhydridem kyseliny uvolňující reaktivní acylový zbytek.

Jako takové reaktivní acylové zbytky uvolňující chloridy, popřípadě anhydridy se uvádějí: Sloučeniny s nenasycenými vazbami jako například odvozené od chlormaleinové kyseliny, propiolové kyseliny, akrylové kyseliny, bromakrylové kyseliny, chlorakrylové kyseliny nebo chlorkrotonové kyseliny, dále sloučeniny s přesunovatelnými atomy halogenů, například odvozené z kyselin chloroctové, sulfochloroctové, β-chlorpropionové nebo β-brompropionové, α,β-dichlorpropionové nebo α,β-dibrompropionové, 3,5-dinitro-4-chlorbenzoylchlorid, chlorid 3,5-dinitro-4-chlorbensensulfonové kyseliny, jakož i chloridy kyselin některých heterocyklických sloučenin s charakterem kyseliny, které mají vázán labilní atom halogenu na heterocyklickém kruhu, to je heterocyklické sloučeniny s nejméně dvěma atomy halogenů, jako tetrahalogenpyridaziny, například 2,4,5,6-tetrachlorpyridazin, halogenpyrimidiny, například 2,4,6-tri- nebo 2,4,5,6-tetrachlorpyrimidin, 5-brom-2,4,6-trichlorpyrimidin, 5-acetyl-2,4,6-trichlorpyrimidin, kyselina 2,4-dichlorpyrimidin-5-sulfonová, 5-nitro- nebo 5-kyan-2,4,6-trichlorpyrimidin, 5-nitro-6-methyl-2,4-dichlorpyrimidin, chlorid kyseliny 2-chlorbenzthiazol-6-karbonové, chlorid kyseliny 2-chlorbenzthiazol-6-sulfonové, chlorid kyseliny 2,6-dichlorpyrimidin-4-karbonové, chlorid kyseliny 2,3-dichlorchinoxalin-6-

-karbonové, chlorid kyseliny 2,4-dichlorpyrimidin-5-sulfonové, jakož i odpovídající brompyrimidiny, především ale di- a trihalogentriaziny, jako kyanurchlorid, 2-methyl-, 2-ethyl- nebo 2-fenyl-4,6-dichlortriazin a zvláště triaziny vzorce V.



kde A značí zbytek hydroxylové, popřípadě merkaptosloučeniny vázaný prostřednictvím atomu kyslíku, popřípadě síry, nebo zvláště skupinu NH₂ nebo zbytek aminosloučeniny vázaný přes atom dusíku, přičemž tato aminosloučenina, pokud je aromatická, má s výhodou silně kyselou skupinu vyvolávající rozpustnost ve vodě.

Kondenzace s halogenidy kyselin nebo anhydridy nebo s heterocyklickými halogenovanými sloučeninami se účelně provádí v přítomnosti prostředků poutajících kyselinu, jako například uhličitanu sodného. U všech těchto reakcí se samozřejmě postupuje tak, aby v hotovém produktu zůstala ještě nenasycená vazba, nebo atom halogenu, schopný výměny.

Jako použitelné kopulační komponenty obecného vzorce 4 se uvádějí:

kyseliny 2-aminonafthalen-5-, -6- nebo -7-sulfonové,
kyselina 2-N-methylaminonafthalen-6-sulfonová,
2-N-fenylaminonafthalen-6-sulfonová,
2-amino-8-oxynafthalen-6-sulfonová,
2-N-fenylamino-8-oxynafthalen-6-sulfonová,

jakož i odpovídající sloučeniny, které v poloze 6 místo sulfonové skupiny mají nesubstituovanou nebo substituovanou sulfonamidovou skupinu, jako například skupinu amidu kyseliny N-methyl-, -ethyl-, -isobutyl-, -β-oxyethyl-, -3'-methoxypropyl-, -cyklohexyl-, -furfuryl-, -dimethyl-, -diethyl-, -N-methyl-N-β-oxyethyl-, -fenyl-, -N-methyl-N-fenyl-, -N-ethyl-N-fenylsulfonové, jakož i fenylsulfonamidy, odpovídající posledním třem jmenovaným fenylsulfonamidům, které například mají jako substituent na jádře atom chloru nebo methyl.

Diazotace aminů obecného vzorce III, používaných v tomto způsobu jako výchozích látek, se může provádět o sobě známými způsoby, například za použití minerální kyseliny, zvláště solné, a dusitanu sodného nebo za použití jiných způsobů běžných pro obtížné diazotovatelné sloučeniny, například za pomoci kyseliny nitrosylsírové. V posledním případě je často účelné, aby se diazosloučeniny například zředěním diazotační

směsi vodou odfiltrovaly, a tak se kopulovaly. Kopulace se provádí v kyselém prostředí, například v prostředí slabě kyselém na kongo-červeně až v prostředí okyseleném kyselinou octovou. Je často použitelné a doporučitelné, aby se účinek volné minerální kyseliny, která vzniká při kopulační reakci, otupil například octanem sodným.

Při izolaci barviv z kopulační hmoty se postupuje tak, aby reakce schopný zbytek izolovaných produktů zůstal nedotčen.

Nová barviva podle obecného vzorce I lze vyrábět rovněž obměnou uvedeného způsobu, která se vyznačují tím, že se kondenzuje 1 mol monoazobarviva obecného vzorce I, kde R_1 , R_2 , Z a n mají v tomto vzorci uvedený význam a X je acylace schopná aminoskupina, s chloridem kyseliny nebo anhydridem, například výše uvedeného druhu, který uvolňuje reaktivní acylový zbytek. Aminoazobarviva, jichž se používá přitom jako výchozích látek, lze vyrábět o sobě známými způsoby tak, že se kopuluje 1 z kopulačních komponent výše uváděná, v kyselém prostředí s diazosloučeninami, které vedle diaz skupiny a sulfonové skupiny jsou k ní v poloze ortho, mají v poloze para volnou aminoskupinu, nebo substituent způsobilý k převedení na takovou skupinu, například nitrosubstituent nebo acetylaminosubstituent, který po dokončení kopulace může být příměrem způsobem přeměněn redukcí nebo zmýdlením.

Další způsob výroby barviv, která mají jako substituent X reagující na vlákně akrylaminoskupinu nebo halogenovanou akrylaminoskupinu, tkví v tom, že se vychází z barviv obecného vzorce 1, kde R_1 , R_2 , Z a n mají význam tam uvedený, naproti tomu X například je halogen- nebo dihalogenpropionylaminová skupina, a z těchto výchozích barviv se dospěje odštěpením halogenovodíku k barvivům podle vynálezu. Zmíněná výchozí barviva lze vyrábět postupem v základě odpovídajícím oběma výše uváděným variantám výroby, to je kopulací nebo kondenzací. Aby se dosáhlo odštěpení halogenovodíku podle vynálezu, působí se na zmíněná barviva, zvláště na taková, která mají β -chlor- nebo β -brompropionylaminovou skupinu nebo α,β -dichlor- nebo α,β -dibrompropionylaminovou skupinu, účelně hydroxidem nebo uhličitánem alkalického kovu, nebo kovu alkalických zemin za nízké nebo mírně zvýšené teploty. Barviva získaná způsobem podle vynálezu a podle obměn tohoto způsobu jsou nová. Hodí se k barvení a potiskování nejrůznějších látek, zvláště látek živočišného původu, jako je kůže, hedvábí a především vlna, jakož i k barvení a potiskování různých syntetických vláken, například animalizovaného umělého hedvábí, polyamidů nebo polyurethanů atd. Barviva podle vynálezu, která v kopulační komponentě mají skupinu kyseliny sulfonové, se hodí především k aplikaci z kyselé lázně nebo popřípadě lázně s kyselinou sírovou, naproti

tomu barviva se skupinou sulfonamidovou se hodí k aplikaci ze slabě kyselé nebo neutrální lázně. Vybarvení a tisky, jichž se dosáhne s novými barvivy z neutrální nebo kyselé lázně, se vyznačují cennými barevnými odstíny, vysokou stálostí na světle, stejnoměrností vybarvení a dobrou stálostí při praní a ve valše a také u chlorované vlny, zvláště v kyselé oblasti. Proti známým barvivům podle francouzského patentu číslo 139 039, která nemají ve zbytku R_1 žádnou sulfonovou skupinu, se vyznačují barviva získaná podle vynálezu jako nejbližší porovnatelná vyšší rozpustností a především lepší stálostí za mokra a zvláště lepším chováním za přítomnosti egalizačních prostředků, zejména v přítomnosti derivátů polyglykol-etheru, které průměrně obsahují nejméně 10 skupin $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ a jsou odvozeny od primárních monoaminů, které obsahují alifatický uhlovodíkový zbytek s nejméně 20 atomy uhlíku.

V dalších příkladech jsou díly a procenta, pokud není nic jiného uvedeno, míněny hmotnostně, a teploty jsou ve stupních Celsia.

Příklad 1

Neutrální roztok 228 dílů kyseliny 5-(α,β -dibrompropionylamino)-2-amino-4'-methyl-1,1'-difenylsulfon-3'-sulfonové ve 2000 dílech vody se smíchá se 125 díly 30% kyseliny solné, provede se obvyklým způsobem při 10 až 15° diazotace 125 objemovými díly roztoku 4 N dusitanu sodného a malý přebytek dusitanu se rozloží. Do získané diazosloučeniny, prosté kyseliny dusité, se přikape roztok 120 dílů 2-amino-8-hydroxy-naftalen-6-sulfonové kyseliny v 500 obj. dílech 1 N roztoku hydroxidu sodného. Míchá se za přikapávání 200 dílů 4 N roztoku octanu sodného při 20 až 25°, až je kopulace skončena, kopulační směs ochlazená na 10 až 15° se pak smíchá s 250 obj. díly 10 N roztoku hydroxidu sodného a míchá se přibližně 15 minut při 10 až 15°, přičemž se α,β -dibrompropionylaminová skupina přemění na skupinu α -bromakrylovou. Suspenze barviva, na níž se takto působilo, se pak neutralizuje 30% kyselinou solnou až na slabě alkalickou reakci (pH přibližně 8) zfiltruje, barvivo se důkladně promyje 15% roztokem chloridu sodného a suší ve vakuu při 80 až 90°. Získá se červený prášek, který se rozpustí v horné vodě a vybarvuje vlnu nebo vlákna ze superpolyamidů v červenofialových odstínech stálých v mokru. Když se použije místo 228 dílů kyseliny 5-(α,β -dibrompropionylamino)-2-amino-4'-methyl-1,1'-difenylsulfon-3'-sulfonové 180 dílů kyseliny 5-(α -bromakrylamino)-2-amino-4'-methyl-1,1'-difenylsulfon-3'-sulfonové a vynechá se působení roztokem hydroxidu sodného, získá se stejné barvivo.

Obdobná barviva, která vybarvují vlnu v odstínech uvedených ve sloupci III tabulky,

která následuje, se získají, když se diazosloučeniny aminů uvedených ve sloupci I kopulují s azokomponentami uvedenými ve sloupci II podle uvedeného příkladu a když se přemění získaná dihalogenpropionylami-

nová barviva odštěpením halogenovodíku na odpovídající monohalogenakrylová barviva. Barviva se skupinami dihalogenpropionylaminovými lze však beze změny použít k barvení.

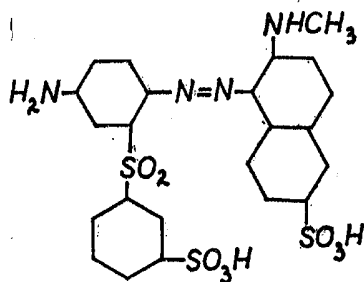
	I	II	III
1	kyselina 5-(α,β -dibrompropionyl-amino)-2-amino-4'-methyl-1,1'-difenylsulfon-3'-sulfonová	kyselina 2-aminonaftalen-6-sulfonová	červený
2	kyselina 5-(α,β -dibrompropionyl-amino)-2-amino-4'-methyl-1,1'-difenylsulfon-3'-sulfonová	kyselina 2-aminonaftalen-5-sulfonová	červený
3	kyselina 5-(α,β -dibrompropionyl-amino)-2-amino-4'-methyl-1,1'-difenylsulfon-3'-sulfonová	kyselina 2-aminonaftalen-7-sulfonová	červený
4	kyselina 5-(α,β -dibrompropionylamino)-2-amino-1,1'-difenylsulfon-3'-sulfonová	kyselina 2-amino-8-hydroxy-naftalen-6-sulfonová	modravěčervený
5	kyselina 5-(α,β -dibrompropionylamino)-2-amino-1,1'-difenylsulfon-3'-sulfonová	kyselina 2-N-methylamino-8-hydroxynaftalen-6-sulfonová	červenofialový
6	kyselina 5-(α,β -dibrompropionylamino)-2-amino-1,1'-difenylsulfon-3'-sulfonová	kyselina 2-aminonaftalen-6-sulfonová	červený
7	kyselina 5-(α,β -dichlorpropionylamino)-2-amino-4'-chlor-1,1'-difenylsulfon-3'-sulfonová	kyselina 2-aminonaftalen-6-sulfonová	červený
8	kyselina 5-(α,β -dibrompropionylamino)-2-amino-1,1'-difenylsulfon-3'-sulfonová	kyselina 2-aminonaftalen-5-sulfonová	červený
9	kyselina 5-(α,β -dibrompropionylamino)-2-amino-1,1'-difenylsulfon-3'-sulfonová	kyselina 2-aminonaftalen-7-sulfonová	červený
10	kyselina 5-(α,β -dibrompropionylamino)-2-amino-4'-methyl-1,1'-difenyl-sulfon-3'-sulfonová	kyselina 2-methylamino-naftalen-6-sulfonová	modravěčervený
11	kyselina 5-(α,β -dibrompropionylamino)-2-amino-4'-methyl-1,1'-difenyl-sulfon-3'-sulfonová	kyselina 2-aminonaftalen-8-sulfonová	červený

Příklad 2

53 dílů sekundárního kondenzačního produktu z jednoho molu kyanurchloridu, jednoho molu methoxyethylaminu a jednoho molu 2,5-diamino-4'-methyl-1,1'-difenylylsulfon-3'-sulfonové kyseliny se uvede do suspenze ve směsi 500 dílů vody a 25 dílů 30% kyseliny solné a získaná suspenze se diazotuje při 10 až 15° za použití 25 obj. dílů 4 N roztoku dusitanu sodného. Získaná žlutavě zbarvená suspenze se smíchá s octanem sodným, až vykazuje jen slabou reakci kyselého povahy na kongočerveně. Nato se suspenze nalije do suspenze 23 dílů kyseliny 2-naftalen-6-sulfonové v 150 obj. dílech 4 N roztoku octanu sodného. Míchá se při 20 až 25° až do skončení kopulace, oddělené barvivo se odfiltruje a suší ve vakuu. Získá se hnědočervený prášek, který v horké vodě dává červený roztok a vybarvuje vlnu z neutrální nebo slabě kyselé lázně ve velmi stálých červených odstínech odolných vůči vlhkosti a světlu.

Příklad 3

Do neutrálního roztoku 54,4 dílu barviva vzorce



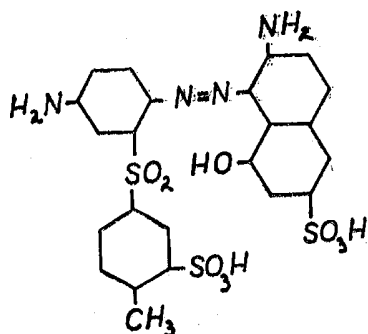
v 1000 dílech vody se přidává 20 dílů 2,4,6-trichlorpyrimidinu, rozpuštěného ve 200 dílech alkoholu a 25 dílů octanu sodného. Směs se ohřívá na 60° za míchání 4 až 6 hodin, alkohol se oddestiluje a barvivo se po přidání hydrogenuhličitanu sodného vysolí, filtruje a suší.

Barví vlnu z lázně slabě okyselené kyselinou octovou až neutrální v červených odstínech, stálých vůči mokru.

Když se nahradí 2,4,6-trichlorpyrimidin tetrachlorpyrimidinem, získá se barvivo podobných vlastností.

Příklad 4

55 dílů barviva vzorce

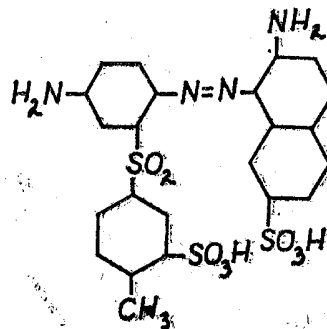


se rozpustí v 1000 dílech vody a neutralizuje 2 N roztokem hydroxidu sodného a smíchá s 16,4 díly bezvodého octanu sodného. Za energického míchání se za teploty 0 až 5° během 30 minut nechá přikapávat roztok 25 dílů α,β -dibrompropionylchloridu. Po krátké době je aminoskupina úplně acylována. Takto získané barvivo se oddělí běžným způsobem přidáním chloridu sodného, oddělí filtrací a suší. Takto získané barvivo vybarvuje vlnu z neutrální lázně až lázně okyselené kyselinou octovou v modravěčervených odstínech stálých za mokra a na světle.

V případě, že se použije místo uvedených 25 dílů α,β -dibrompropionylchloridu 17 dílů α -bromakrylchloridu, získá se podobné barvivo modravěčervené.

Příklad 5

54,4 díly barviva vzorce



se rozpustí v 1000 dílech vody a neutralizují 2 N roztokem hydroxidu sodného a za důkladného míchání se vnese 25,5 dílu jemně práškovitého chloridu 2,3-dichlorchinoxalin-6-karboxylové kyseliny a při 30 až 40° za stálé neutralizace uvolňované kyseliny solné se reakční směs míchá s roztokem 2 N uhličitanu sodného při pH 6 až 7, až se diazokupina v poloze para plně acylovala. Takto získané barvivo se obvyklým způsobem oddělí přísadou chloridu sodného, filtrací oddělí o suší. Takto získané barvivo vybarvuje vlnu z lázně neutrální a okyselené kyselinou octovou v červených odstínech stálých v mokru a na světle.

Předpis pro barvení

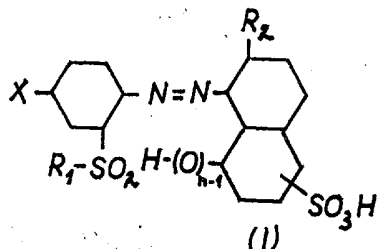
Ve 4000 dílech vody se rozpustí 2 díly barviva, přidá se 10 dílů krystalického síranu sodného nebo 0,5 dílu adičního produktu ethylenoxidu a oleylaminu a do takto získané barvicí lázně se vkládá 100 dílů dobře smáčené vlny při 40 až 50°. Pak se přidají 2 díly 40% kyseliny octové, během půl hodiny se lázeň uvádí do varu a 3/4 hodiny se za varu barví. Nakonec se vlna propláchně chladnou vodou a suší se. Vlna je vybarvena v červených odstínech stálých při praní a s dobrou stálostí na světle.

Výroba
adičního produktu ethylenoxidu

100 dílů technického oleylaminu se smíchá s jedním dílem jemně rozmělněného sodíku a zahřívá na 140°, načež při 135 až 140°

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy monoazobarviv obecného vzorce I



kde znamená

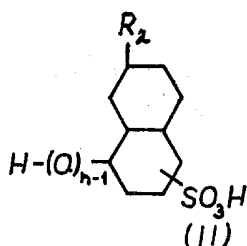
X heterocyklický s vláknem reaktivní substituent, jako je 2,4-dichlortriazinylová skupina nebo alifatickou halogenovanou acylaminoskupinu vybranou ze souboru zahrnujícího

- α,β -dichlorpropionylaminoskupinu,
- α,β -dibrompropionylaminoskupinu,
- α -chlorakrylaminoskupinu a
- α -bromakrylaminoskupinu,

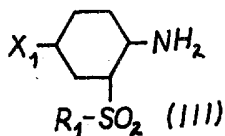
R₁ zbytek benzeny obsahující skupiny kyseliny sulfonové, substituovaný popřípadě atomem halogenu acylaminoskupinou s 2 až 4 atomy uhlíku v acylovém podílu nebo methylovou skupinu,

R₂ aminoskupinu, alkylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu nebo fenylaminoskupinu,

n kladné celé číslo nejvýše 2, vyznačený tím, že se kopulační komponenty obecného vzorce II



kde R₂ a n má uvedený význam, uvádějí v reakci s diazosloučeninami z aminů obecného vzorce III

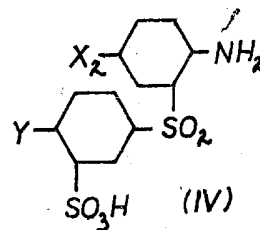


se přivádí ethylenoxid. Jakmile proběhla reakce ethylenoxidem, sníží se reakční teplota na 120 až 125° a pokračuje se s přiváděním ethylenoxidu, až je vázáno 113 dílů. Takto získaný reakční produkt je ve vodě prakticky dokonale rozpustný.

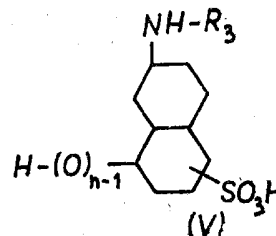
kde R₁ má výše uvedený význam a X₁ je acylaminová skupina s nejvýše 13 atomy uhlíku v acylové složce, přičemž před kopulací nebo po kopulaci se acylací příslušné aminové skupiny zavádí místo skupiny X₁ na vláknu reagující acylaminová skupina X.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije diazosloučenin, které jako na vláknu reagující acylaminovou skupinu obsahují alifatickou acylaminoskupinu se 3 atomy uhlíku a jako zbytek R₁ benzenový zbytek nesoucí skupiny kyseliny sulfonové.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se uvádějí v reakci diazokomponenty z aminů obecného vzorce IV



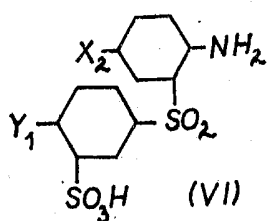
s kopulačními komponentami obecného vzorce V



kde X₂ je alifatická halogenovaná acylaminová skupina s 3 atomy uhlíku, Y je atom chloru, acylaminová skupina s nejvýše 13 atomy uhlíku v acylové složce, zvláště methylová skupina nebo atom vodíku a R₃ je fenylový zbytek nebo alkylový zbytek s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atom vodíku a n je kladné celé číslo nejvýše 2.

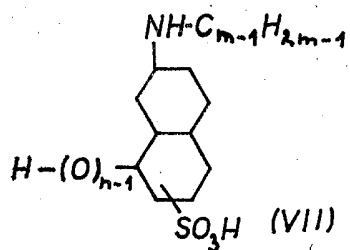
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se uvádějí v reakci diazosloučeniny z aminů obecného vzorce VI

13



s kopulační komponentou obecného vzorce VII

14



kde X_2 je monohalogen propionylaminoskupina, α, β -dihalogenpropionylaminoskupina nebo α -halogenakrylaminoskupina, Y_1 je atom vodíku nebo methylová skupina a n a m jsou kladná celá čísla nejvýše 2.