



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.05.1969 (P. 133602)

Pierwszeństwo: 17.05.1968 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 15.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.03.1976

MKP CO9b 62/08

Int. Cl.² C09B
62/08

CZYTELNIKA

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

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

Sposób wytwarzania nowych barwników monoazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych wartościowych barwników monoazowych o wzorze 1, w którym R oznacza grupę trójsulfonafitylową-2, Z oznacza atom wodoru, niższą grupę alkilową lub alkoksyłową, X oznacza rodnik 2-alkoksy 4-chloro-(lub bromo)-1,3,5-triazyny, połączony poprzez mostek -NH-, a przede wszystkim barwników monoazowych, które zawierają rodnik 2-chloro-4-alkoksy-1,3,4-triazyny, w którym grupa alkoksyłowa stanowi pochodną niższego alkoholu alifatycznego, a zwłaszcza alkoholu drugorzędowego, lub monoeteru diolu.

Sposobem według wynalazku związek monoazowy o wzorze 2, w którym R i Z mają wyżej podane znaczenie kondensuje się z 4,6-dwuchloro-(lub 4,6-dwubromo)-2-alkoksy-1,3,5-triazyną, zwłaszcza z 4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyną o wzorze 3, w którym n oznacza liczbę 1 lub 2, R₁ oznacza rodnik alkilowy a R₂ oznacza rodnik alkilowy lub alkoksyalkilowy o łącznie co najwyżej 6 atomach węgla.

Korzystnie kondensuje się związek monoazowy o wzorze 2a z dwuchlorowcotriazyną o wzorze 3a, w którym R oznacza rodnik alkilowy o co najwyżej 4 atomach węgla, przede wszystkim rodnik 1-metyloetylowy.

W sposobie według wynalazku można stosować następujące dwuchlorowcopolochodne alkoksytriazyny: 4,6-dwuchloro-(lub dwubromo)-2-metoksy-, -2-etoksy-2-propyloksy-, 2-butyloksy-, 2-(2-metylopropyloksy)-, 2-pentyloksy-, -2-(3-metylo-butylo-

2

ksy)-, -2-(2-metylo-butyloksy)-, -2-heksyloksy-, -2-(2,2-dwumetylo-pentyloksy)-, -2-(chloroetoksy)-, -2-(3-chloropropyloksy)-, -2-(2-metoksy-etoksy)-, 2-(2-etoksy-etoksy)-, -2-(2-butyloksy-etoksy)-, -2-(3-metoksy-butyloksy)-, -2-[2-(2-metoksy-etoksy)-etoksy]-, -2-(2-etoksy-etoksymetoksy)-, -2-(2-fenoksy-etoksy)-, -2-cykloheksylo-metoksy-, -2-(acetoksy-etoksy)-, -2-furfuryloksy-, -2-tetrahydrofuryloksy-, -2-2-(buten-1-oksy)-, -2-karboksymetoksy-, -2-(1-metylo-etoksy)-, -2-(1-metylo-propyloksy)-, -2-(1-metylo-pentyloksy)-, -2-(1-etoksymetylo-2-etoksy-etoksy)-, -2-(1,2-dwumetylo-propyloksy)-, -2-cyklopentyloksy)-, -2-cykloheksyloksy-, -2-(2-metylo-cykloheksyloksy)-, -2-tetrahydrofurylo(3)-oksy-, -2-benzylo-oksy-, -2-(2-hydroksy-benzyloksy)-, -2-(4-metoksy-benzyloksy)- lub -2-(3-fenilo-alliloksy)-1,3,5-triazyna.

Stosowane jako produkty wyjściowe barwniki o wzorze 2 wytwarza się poddając zdwuazowane kwasy 2-aminonaftalenotrójsulfonowe, jak 2-naftyloamino-1,3,7-, -1,5,7- a zwłaszcza -3,5,7-, -4,6,8- lub -3,6,8-trójsulfonowe, reakcji w słabo kwaśnym środowisku z pochodnymi 3-ureido-aniliny, jak 6-metylo- lub 6-metoksy-3-ureidoanilina, a przede wszystkim z niepodstawioną 3-ureidoaniliną.

Dwuazowanie kwasów aminonaftalenotrójsulfonowych, wymienionych przy otrzymywaniu barwników o wzorze 1, przeprowadza się według znanych metod, np. przy użyciu kwasu nieorganicznego, a przede wszystkim kwasu solnego i azotynu sodo-

wego. Wytworzone związki dwuazowe sprzega się również według znanych metod z wymienionymi pochodnymi aniliny, zdolnymi do sprzęgania w położeniu 4.

Otrzymane barwniki kondensuje się z alkoksy-dwuchloro lub -dwubromotriazynami w taki sposób, aby w produkcie kondensacji pozostał jeden, zdolny jeszcze do wymiany, atom chlorowca.

Sposobem według wynalazku kondensację prowadzi się celowo w obecności środka wiążącego kwas, jak węglanu sodowego lub wodorotlenku sodowego i w warunkach łagodnych, np. w obecności rozpuszczalników organicznych lub w środowisku wodnym, we względnie niskiej temperaturze, przy czym wytworzone barwniki można wydzielać i przerabiać na nadające się do stosowania suche preparaty barwiące.

Wydzielanie barwników — zgodnie z wynalazkiem — przeprowadza się przede wszystkim w możliwie niskiej temperaturze, przez wysalanie i filtrację. Odfiltrowane barwniki można, w danym przypadku, po dodaniu zagęstników rozjaśniających i substancji buforowych, jak mieszaniny równych ilości fosforanu jedno- i dwusodowego, poddać procesowi suszenia, który należy prowadzić raczej w niskiej temperaturze i pod zmniejszonym ciśnieniem.

Suszenie rozpyłowe otrzymanej całkowitej mieszaniny daje możliwość — zgodnie z wynalazkiem — w pewnych przypadkach bezpośredniego uzyskania preparatów suchych, to znaczy z pominięciem pośredniego izolowania barwników.

Wytworzone sposobem według wynalazku nowe barwniki są odpowiednie do wybarwiania i drukowania różnych materiałów, jak wełny, jedwabiu, skóry i superpoliamidów, a zwłaszcza materiałów zawierających celulozę o strukturze włóknistej, jak płótno, celuloza regenerowana, a przede wszystkim bawełny. Do wybarwiania stosuje się przede wszystkim metodę drukowania, jak i metodę Pad-Steam, w której na materiał wybarwiany nanosi się barwnik przez drukowanie lub fulardowanie i utrwalia środkami wiążącymi kwas, w danym przypadku działaniem ciepła. Tę metodę i metodę bezpośred-

niego ciągnięcia barwnika na włókno można stosować także do wielu — zgodnie z wynalazkiem — otrzymanych barwników, dających wartościowe i trwałe na pranie wybarwienie, a w metodzie drukowania — czysty druk, charakteryzujący się intensywnością barwy.

Wybarwienie i druk, otrzymane przy zastosowaniu nowych barwników do włókien celulozowych, charakteryzują się z zasady wysokim stopniem utrwalenia, zwiększoną zdolnością do reagowania, dobrą trwałością na światło, a przede wszystkim nadzwyczajną trwałością wobec wilgoci, a zwłaszcza na pranie, oraz doskonałą łatwością usuwania nieutrwalonych części barwnika.

W przeciwieństwie do znanych, w następstwie porównanych barwników zawierających resztę 4,6-dwuchloro- (lub dwubromo)-2-aminotriazyny, produkty wytworzone sposobem według wynalazku wykazują zalety, np. nadają się lepiej do stosowania w metodzie drukowania przebiegającej w dwu fazach.

W następującym przykładzie części oznaczają, o ile nie podano inaczej, części wagowe, a procenty — procenty wagowe, temperaturę podano w stopniach Celsjusza. Częściom wagowym i częściom objętościowym odpowiada gram i centymetr sześcienny.

Przykład. 38,3 części kwasu 2-naftyloamino-3,6,8-trójsulfonowego dwuazuje się i sprzega z 15,1 częściami 1-amino-3-ureidobenzenu, w środowisku pH 4—5. Do otrzymanego i zobojętnionego roztworu barwnika aminoazowego dodaje się 20 części 2,4-dwuchloro-6-metoksy-1,3,5-triazyny i miesza w ciągu 2 godzin w temperaturze 30—40°. Wydzielony wolny kwas nieorganiczny zobojętnia stopniowo rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego, a po zakończeniu reakcji barwnik wysala, filtruje i suszy.

Otrzymany barwnik wybarwia włókna celulozowe w odcieniu złoto-żółtym.

Zgodnie z podanym przykładem — ze związków ujętych w kolumnach I, II i III tablic 1 i 2 otrzymuje się podobne barwniki, nadające bawełnie odcienie podane w kolumnie IV.

Tablica 1

	I	II	III	IV
1	Kwas 2-naftyloamino-3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidobenzen	4,6-dwuchloro-2-etoksy-1,3,5-triazyna	złoto-żółta
2	Kwas 2-naftyloamino-3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidobenzen	4,6-dwuchloro-2-propyloksy-1,3,5-triazyna	złoto-żółta
3	Kwas 2-naftyloamino-3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidobenzen	4,6-dwuchloro-2-(1-metylo-etoksy)-1,3,5-triazyna	złoto-żółta
4	Kwas 2-naftyloamino-3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidobenzen	4,6-dwuchloro-2-(2-etoksy-etoksy)-1,3,5-triazyna	złoto-żółta
5	Kwas 2-naftyloamino-4,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidobenzen	4,6-dwuchloro-2-metoksy-1,3,5-triazyna	złoto-żółta
6	Kwas 2-naftyloamino-4,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidobenzen	4,6-dwuchloro-2-(1-metylo-etoksy)-1,3,5-triazyna	złoto-żółta
7	Kwas 2-naftyloamino-4,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureido-6-metylobenzen	4,6-dwuchloro-2-metoksy-1,3,5-triazyna	rdzawo-żółta

cd. tablicy 1

	I	II	III	IV
8	Kwas 2-naftyloamino- -4,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureido- -6-metylobenzen	4,6-dwuchloro-2-(2-etoksy-etoksy)- -1,3,5-triazyna	rdzawo-żółta
9	Kwas 2-naftyloamino- -3,5,7-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidoben- zen	4,6-dwuchloro-2-etoksy-1,3,5-tria- zyna	żółto-żółta
10	Kwas 2-naftyloamino- -3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidoben- zen	4,6-dwuchloro-2-(2-metoksy-eto- ksy)-1,3,5-triazyna	żółto-żółta
11	Kwas 2-naftyloamino- -3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidoben- zen	4,6-dwuchloro-2-(2-metoksy-pro- pyloksy)-1,3,5-triazyna	żółto-żółta

Tablica 2

	I	II	III	IV
12	Kwas 2-naftyloamino- -3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidoben- zen	4,6-dwuchloro-2-(2-propyloksy- -etoksy)-1,3,5-triazyna	żółto-żółta
13	Kwas 2-naftyloamino- -3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidoben- zen	4,6-dwuchloro-2-[2-(metoksy-eto- ksy)-etoksy]-1,3,5-triazyna	żółto-żółta
14	Kwas 2-naftyloamino- -3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidoben- zen	4,6-dwuchloro-2-(1-metylo-2-meto- ksy-etoksy)-1,3,5-triazyna	żółto-żółta
15	Kwas 2-naftyloamino- -3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidoben- zen	4,6-dwuchloro-2-benzyloksy-1,3,5- -triazyna	żółto-żółta
16	Kwas 2-naftyloamino- -3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidoben- zen	4,6-dwuchloro-2-cykloheksyloksy- -1,3,5-triazyna	rdzawo-żółta
17	Kwas 2-naftyloamino- -3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureido- -6-metylobenzen	4,6-dwuchloro-2-metoksy-1,3,5- -triazyna	żółto-żółta
18	Kwas 2-naftyloamino- -3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureido- -6-metoksybenzen	4,6-dwuchloro-2-metoksy-1,3,5- -triazyna	pomarańczowa
19	Kwas 2-naftyloamino- -3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureido- -6-metoksybenzen	4,6-dwuchloro-2-(2-etoksy-etoksy)- -1,3,5-triazyna	pomarańczowa
20	Kwas 2-naftyloamino- -3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidoben- zen	4,6-dwuchloro-2-butylloksy-1,3,5- -triazyna	żółto-żółta
21	Kwas 2-naftyloamino- -3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidoben- zen	4,6-dwuchloro-2-(2-metylo-propy- loksy)-1,3,5-triazyna	żółto-żółta
22	Kwas 2-naftyloamino- -3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidoben- zen	4,6-dwubromo-2-metoksy-1,3,5- -triazyna	żółto-żółta
23	Kwas 2-naftyloamino- -3,6,8-trójsulfonowy	1-amino-3-ureidoben- zen	4,6-dwuchloro-2-tetra-hydrofurfu- ryloksy-1,3,5-triazyna	żółto-żółta

Przepis sposobu barwienia. Do 2 części barwnika, otrzymanego zgodnie z podanym przykładem, dodaje się 0,5 części soli sodowej kwasu nitrobenzenosulfonowego i rozpuszcza w 100 częściach wody. Otrzymanym roztworem nasycza się tkaninę bawełnianą w taki sposób, aby jej ciężar zwiększył się o 75% i suszy. Następnie impregnuje roztworem o temperaturze 20° zawierającym w litrze 5 g wodorotlenku sodowego i 300 g chlorku sodowego, wyciska, przy czym przyrost ciężaru powinien odpowiadać 75%. Dalej tkaninę poddaje się w ciągu 20—30 sekund działaniu pary wodnej o temperaturze 100—101°, spłukuje i w ciągu kwadransa namydla 3% wrzącym roztworem, nie zawierającym wolnych jonów, środka piorącego, spłukuje i suszy.

Przepis sposobu drukowania. 2 części barwnika otrzymanego zgodnie z podanym przykładem rozprowadza się przy szybkim mieszaniu w 100 częściach zagęstnika podstawowego, zawierającego 45 części 5% zagęstnika alginianowo-sodowego, 32 części wody, 20 części mocznika, 1 część soli sodowej kwasu m-nitrobenzenosulfonowego oraz 2 części kwaśnego węgla sodowego.

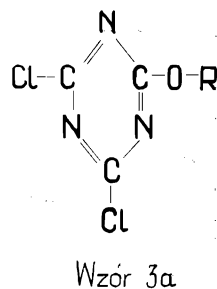
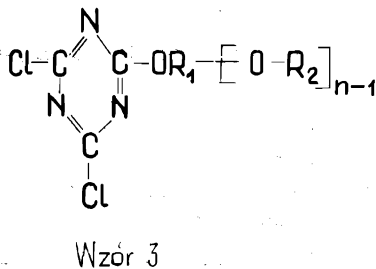
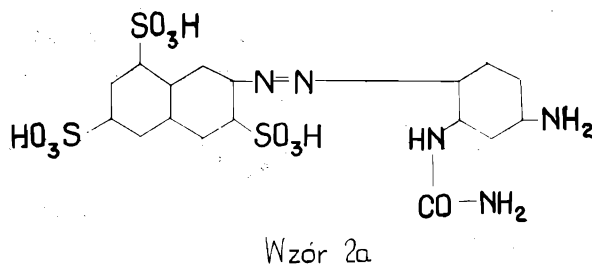
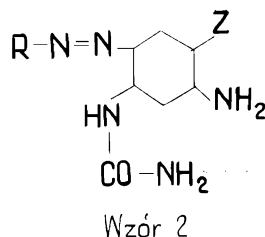
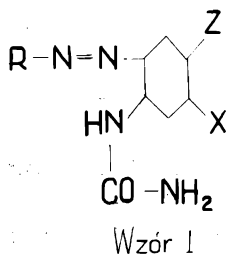
W ten sposób otrzymaną pastą drukarską drukuje się tkaninę bawełnianą w napawarkach walcowych, następnie materiał drukowany poddaje w ciągu 1—2 minut działania nasyconej pary wodnej o temperaturze 100°, płucze dokładnie w zimnej i gorącej wodzie, przy czym bardzo łatwo oddzielają się od włókien chemicznie utrwalone części i suszy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych barwników monoazowych o wzorze 1, w którym R oznacza grupę trójsulfonafitylową-2, Z oznacza atom wodoru, niższą grupę alkilową lub alkoksylową a X oznacza rodnik 4-chloro-(lub -bromo-)-2-alkoksy-1,3,4-triazyny połączony poprzez mostek -NH-, znamieny tym, że związek monoazowy o wzorze 2, w którym R i Z mają wyżej podane oznaczenie, kondensuje się z 4,6-dwuchloro-(lub 4,6-dwubromo)-2-alkoksy-1,3,5-

-triazyną, korzystnie z 4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyną o wzorze 3, w którym n oznacza liczbę 1 lub 2, R₁ oznacza rodnik alkilowy a R₂ oznacza rodnik alkilowy lub alkoksyalkilowy o łącznie co najwyżej 6 atomach węgla.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że związek monoazowy o wzorze 2a kondensuje się z dwuchlorowocotriazyną o wzorze 3a, w którym R oznacza rodnik alkilowy o co najwyżej 4 atomach węgla, korzystnie rodnik 1-metyloetylowy.



ERRATA

Pat. nr 79 994

Tablica 1: rubryka III, wiersz 1

Jest: 4,6-dwuchloro-2-etoksy-1,3,5-tria-

Powinno być: 4,6-dwuchloro-2-2-etoksy-1,3,5-tria-

Tablica 2: rubryka IV, wiersz 1, 2, 3, 4

Jest: złoto-żółta

Powinno być: żółto-żółta

rubryka IV, wiersz 5

Jest: rdzawo-żółta

Powinno być: żółto-żółta

rubryka IV, wiersz 6

Jest: złoto-żółta

Powinno być: rdzawo-żółta

Łam: 7, wiersz 9

Jest: mają wyżej podane oznaczenie, kondensuje się

Powinno być: mają wyżej podane znaczenie, kondensuje się

Cena 10 zł