



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204071

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 26 06 79
(21) (PV 4379-79)

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 83

(51) Int. Cl.³
C 09 B 45/16
C 09 B 62/04

(75)

Autor vynálezu

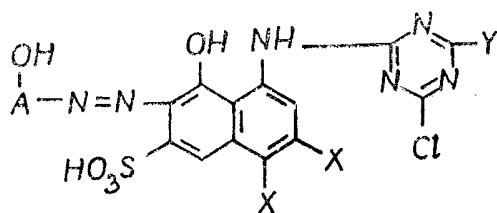
JARKOVSKÝ JIŘÍ ing. CSc., MACEK FRANTIŠEK a
HULCOVÁ RŮŽENA ing., PARDUBICE

(54) Reaktivní triazinová metalokomplexní azobarviva

1

Vynález se týká reaktivních triazinových metalokomplexních azobarviv k vybarvování celulóзовých materiálů na černé odstíny.

V britském patentu 985 481 jsou popsány směsi chromitého a kobaltitého komplexu 2:1 azobarviv obecného vzorce



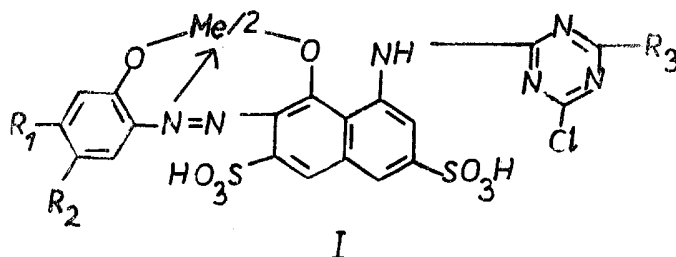
ve kterém A značí nitro-1,2-fenylenový zbytek, který může být dále substituován chlorem, methylem nebo nitroskupinou, jeden symbol X značí vodík a druhý sulfoskupinu a Y značí chlor, alkoxy skupinu, aryloxy skupinu, substituovanou aryloxy skupinu, aminoskupinu nebo substituovanou aminoskupinu. Tyto směsi jsou cennými reaktivními barvivami pro vybarvování celulóзовých vláken na syté černé odstíny.

2

Nevýhodou barviv připravených podle uvedeného patentu je nutnost použít k jejich výrobě soli kobaltu, například síran kobaltnatý, které jsou poměrně drahé a zejména v poslední době obtížně dostupné. Podíl kobaltitého komplexu ve výše uvedených směsích se přitom pohybuje mezi 20 až 50 %.

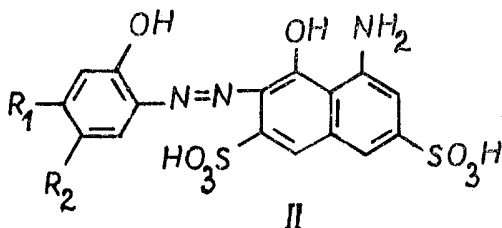
Nyní bylo nalezeno, že reaktivní triazinová metalokomplexní azobarviva velmi podobných koloristických vlastností lze získat s nižšími výrobními náklady, jestliže místo směsí chromitých a kobaltitých komplexů se připraví obdobné směsi chromitých a železitých komplexů. Cena solí železa použitelných k přípravě železitých komplexů je totiž podstatně nižší než cena analogických solí kobaltu. Rovněž po stránce dostupnosti jsou soli železa mnohem výhodnější a zejména nejběžnější použitelná sůl, síran železnatý (zelená skalice), je prakticky odpadní látkou.

Předmětem tohoto vynálezu jsou nová reaktivní triazinová metalokomplexní azobarviva obecného vzorce I

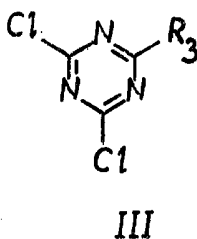


ve kterém jeden ze symbolů R_1 a R_2 značí vodík a druhý nitroskupinu, symbol R_3 značí aminoskupinu, alkylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylaminoskupinu, případně substituovanou methylem nebo sulfo-skupinou, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenoxyskupinu a symbol Me značí směs chromu a železa, přičemž jejich poměr je 9:1 až 6:4.

Barviva obecného vzorce I je možno připravit působením činidel poskytujících chrom a železo na o,o' -dihydroxyazobarviva obecného vzorce II



ve kterém symboly R_1 a R_2 mají výše uvedený význam, kondenzací vzniklé směsi chromitého a železitého komplexu o poměru azobarviva ke kovu 2:1 a kyanurchloridem nebo s triazinovými deriváty obecného vzorce III



ve kterém symbol R_3 má výše uvedený význam a v případě, že ke kondenzaci byl použit kyanurchlorid, substitucí dalšího atomu chloru reakcí s amoniakem, alifatickými nebo aromatickými aminy nebo s fenoly.

Výchozí o,o' -dihydroxyazobarviva obecného vzorce II jsou sama o sobě známá a jsou popsána například v britském patentu č. 985 481. Přípravují se běžným postupem spočívajícím v diazotaci 4-nitro-2-aminofenolu nebo 5-nitro-2-aminofenolu a v kopulaci vzniklé diazoniové soli s 1-amino-8-hydroxynaftalen-3,6-disulfonovou kyselinou

ve slabě alkalickém prostředí. Pro další zpracování podle tohoto vynálezu je možno je izolovat nebo s výhodou je lze použít bez izolace ve formě roztoku.

Převedení o,o' -dihydroxyazobarviv obecného vzorce II na směs chromitého a železitého komplexu se provádí působením činidel poskytujících chrom a železo, přičemž obě metalizační reakce lze s výhodou uskutečnit v jedné operaci a v jedné reakční nádobě, bez meziizolace jednoho nebo druhého komplexu. Metalizaci je v zásadě možno provést reakcí o,o' -dihydroxyazobarviv s oběma činidly současně (paralelní reakce), ale z praktických důvodů (lepší analytická kontrola průběhu metalizace) je výhodnější jednotlivými činidly působit postupně, přičemž nezáleží na pořadí, v jakém se metalizace provedou.

K převodu o,o' -dihydroxyazobarviv na komplexy o poměru azobarviva ke kovu 2:1 je třeba, jak je všeobecně známo, 1/2 ekvivalentu metalizačního činidla. Pro dosažení sytého černého odstínu reaktivních barviv obecného vzorce I je vhodný vzájemný molární poměr chromitého a železitého komplexu a tím i příslušných metalizačních činidel 9:1 až 6:4.

Jako činidlo poskytující chrom lze použít octan chromitý, síran chromitý nebo kamelec chromito-draselný. Jako činidla poskytující železo lze použít soli, jak trojmocného, například síran železitý, chlorid železitý, tak i dvojmocného železa, například síran železnatý, přičemž v obou případech vznikají totožné produkty a sice komplexy železité, odvozené od trojmocného železa.

Metalizace se provádí zahříváním vodného roztoku o,o' -dihydroxyazobarviv obecného vzorce II s potřebným množstvím metalizačních činidel při teplotě 40 až 110 °C a za přítomnosti látek schopných vázat kyseliny, jako například octanu sodného, uhličitanu sodného nebo kyselého uhličitanu sodného.

Vzniklou směs chromitého a železitého komplexu je vhodné pro další zpracování podle tohoto vynálezu z reakční směsi izolovat, například vyloučením z roztoku přidáním sodných nebo draselných solí.

Izolovaná směs chromitého a železitého komplexu se po opětovném rozpuštění ve vodě kondenzuje s kyanurchloridem nebo s triazinovými deriváty obecného vzorce III. Jako příklady triazinových derivátů obecného vzorce III lze uvést kondenzační

produkty kyanurchloridu s 1 ekvivalentem aminů, alkoholů nebo fenolů, připravené běžnými a známými postupy. Kondenzace s kyanurchloridem nebo s triazinovými deriváty obecného vzorce III se provádí při teplotě 0 až 50 °C a při pH 4 až 7, udržovaném přidavkem látek schopných vázat kyseliny, jako například uhličitanu sodného, kyselého uhličitanu sodného nebo hydroxidu sodného a za přidavku povrchově aktivních látek nebo organických rozpouštědel, jako například acetonu.

V případě, že ke kondenzaci se použije kyanurchlorid, vzniklé dichlortriazinové deriváty se bez izolace dále kondenzují s amoniakem, alifatickými nebo aromatickými aminy nebo s fenoly. Tato kondenzace se provádí při zvýšené teplotě 20 až 60 °C a za přidavku látek vázajících kyseliny.

Konečná monochlortriazinová barviva se izolují z reakční směsi obvyklými postupy, například vyloučením z roztoku přidavkem solí (chlorid sodný, chlorid draselný nebo octan draselný) nebo odpařením celé reakční směsi k suchu ve vhodném sušicím zařízení.

Reaktivní triazinová metalokomplexní azobarviva připravená podle tohoto vynálezu jsou nová. Jsou cennými barvivy vhodnými k vybarvování celulóзовých vláken přírodních (bavlna, len, konopí) i vláken z regenerované celulózy (viskózová stříž) na syté černé odstíny, které se mohou pohybovat především v závislosti na poměru chromu a železa od zelenavě černých až po červenavě černé. Na uvedené textilní materiály se nová barviva aplikují klocovacími postupy nebo potiskováním za přítomnosti látek vázajících kyseliny. Vedle žádaného odstínu se vyznačují i velmi dobrými stálostmi v praní a vysokou stálostí na světle.

Ve srovnání s některými známými, strukturně a vlastnostmi blízkými barvivy, popsanými například v brit. patentu 985 481,

se nová barviva vyznačují zejména nižšími výrobními náklady a snadnější dostupností jednoho z metalizačních činidel (železnaté nebo železité soli).

Vynález je blíže objasněn následujícími příklady, ve kterých značí díly z procenta, pokud není uvedeno jinak, míněny hmotnostně.

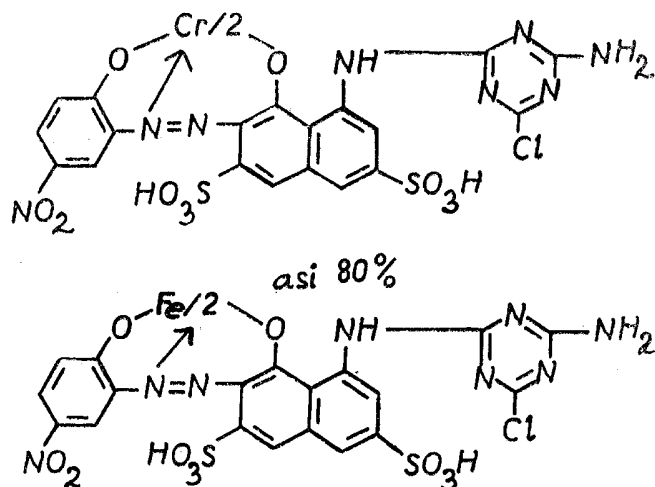
Příklad 1

K 52,8 dílům sodné soli azobarviva připraveného kopulací diazotovaného 4-nitro-2-aminofenolu s 1-amino-8-hydroxynaphtalen-3,6-disulfonovou kyselinou v 500 dílech vody se přidá 10 dílů octanu sodného krystalického, 20 dílů kamence chromito-draselného $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}]$, směs se zahřeje k varu a za míchání se vaří 3 hodiny. Potom se k reakční směsi přidá 2,8 dílu síranu železnatého krystalického $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ a zahřívá se ještě 1 hodinu při teplotě klesající na 50 až 60 °C. Vzniklá směs chromitého a železitého komplexu se vyloučí z roztoku přidavkem 120 dílů chloridu draselného a po ochlazení se odfiltruje.

Izolovaná pasta se rozpustí ve 350 dílech vody, roztok se ochladí na 0 až 3 °C, přidá se 18,4 dílu kyanurchloridu a směs se míchá 3 hodiny za současného udržování pH 6 až 7 přidáváním 10% roztoku uhličitanu sodného. Po ukončení kondenzace se filtrací odstraní přebytečný kyanurchlorid.

K roztoku vzniklého dichlortriazinového derivátu se přidá 17 dílů 25% vodného roztoku amoniaku a směs se zahřívá 2 hodiny na 30 °C. Pak se upraví pH reakční směsi kyselinou solnou na 7, barvivo se vyloučí z roztoku přidavkem 180 dílů chloridu sodného, odfiltruje se a vysuší se při 70 °C.

Uvedeným postupem se získá směs barviv následujících strukturních vzorců (ve formě volných kyselin):



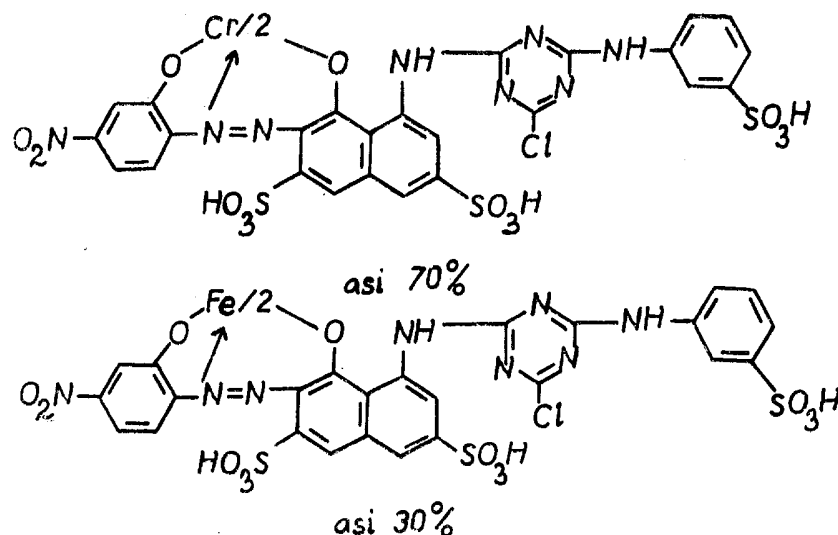
asi 20 %.

Získaný produkt tvoří černý prášek, který se dobře rozpouští ve vodě na fialově modrý roztok, v koncentrované kyselině sírové na červeněfialový roztok. Podle analýzy obsahuje na 1 azoskupinu 1,07 atomu hydrolyzovatelného chloru. Absorpční spektrum neutrálního vodného roztoku vykazuje 2 absorpční maxima při vlnových délkách 583 a 631 nm. Při aplikaci na celulóзовých materiálech za přítomnosti alkálií poskytuje sytá černá vybarvení s velmi dobrými stálostmi v praní a na světle.

Barviva podobných vlastností se získají, když k náhradě druhého atomu chloru se místo amoniaku použije methylamin, anilin, o- nebo p-toluidin nebo anilin-3-sulfonová kyselina.

Příklad 2

K 52,8 dílům azobarviva připraveného kopulací diazotovaného 5-nitro-2-aminofenolu



Získaný produkt tvoří černý prášek, který se rozpouští ve vodě na modrý roztok, v koncentrované kyselině sírové na červeněfialový roztok. Podle analýzy obsahuje na 1 azoskupinu 1,02 atomu hydrolyzovatelného chloru. Absorpční spektrum neutrálního vodného roztoku vykazuje 2 absorpční maxima při vlnových délkách 593 a 640 nm. Při aplikaci na celulóзовých materiálech za přítomnosti alkálií poskytuje sytá černá vybarvení s velmi dobrými stálostmi v praní a na světle.

Barvivo velmi podobných vlastností se získá, jestliže místo 2,4-dichlor-6-(3-sulfoanilino)-s-triazinu se použije stejné molární množství 2,4-dichlor-6-(4-sulfoanilino)-s-triazinu.

Příklad 3

K 52,8 dílům sodné soli azobarviva připraveného kopulací diazotovaného 4-nitro-

s 1-amino-8-hydroxynaphtalen-3,6-disulfonovou kyselinou v 500 dílech vody se přidá 10 dílů octanu sodného krystalického, 4,2 díly síranu železnatého a směs se zahřívá 1 hodinu na teplotu 70 °C. Potom se přidá 17,5 dílu kamence chromito-draselného, směs se zahřeje k varu a udržuje se na této teplotě 3 hodiny. Vzniklá směs chromitého a železitého komplexu se vyloučí z roztoku přidávkem 120 dílů chloridu sodného a po ochlazení se odfiltruje.

Izolovaná pasta se rozpustí ve 350 dílech vody, přidá se roztok 31 dílů sodné soli 2,4-dichlor-6-(3-sulfoanilino)-s-triazinu ve 150 dílech vody a směs se zahřívá 3 hodiny na 45 °C, přičemž se udržuje pH 6 až 7 10% roztokem uhličitanu sodného.

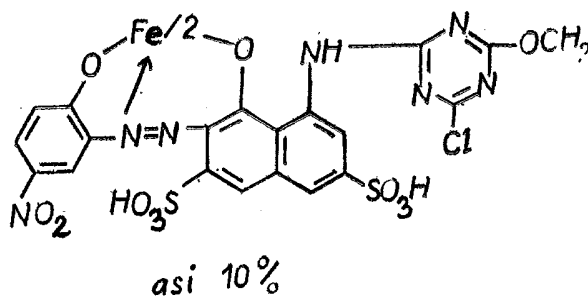
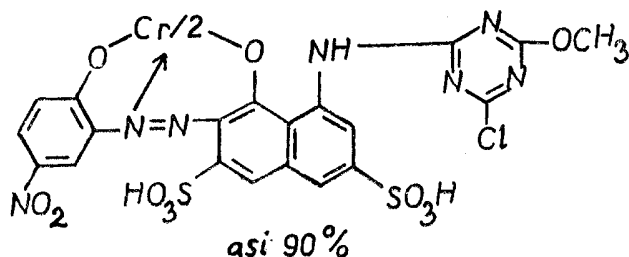
Po ukončení kondenzace se barvivo izoluje odpařením reakční směsi k suchu.

Uvedeným postupem se získá směs barviv následujících strukturních vzorců (ve formě volných kyselin):

-2-aminofenolu s 1-amino-8-hydroxynaphtalen-3,6-disulfonovou kyselinou v 500 dílech vody se přidá 10 dílů octanu sodného krystalického, 22,5 dílu kamence chromito-draselného, 1 díl chloridu železitého a směs se zahřívá k varu 3 hodiny. Vzniklá směs chromitého a železitého komplexu se vyloučí z roztoku přidávkem 110 dílů chloridu sodného a po ochlazení se odfiltruje.

Izolovaná pasta se rozpustí ve 350 dílech vody, přidá se 18 dílů 2,4-dichlor-6-methoxytriazinu a směs se míchá 2 hodiny při teplotě 20 °C, přičemž se udržuje pH 6 až 7 přidáváním 10% roztoku uhličitanu sodného. Po ukončení kondenzace se barvivo vyloučí z roztoku přidávkem 160 dílů chloridu sodného, odfiltruje se a vysuší se při 70 °C.

Uvedeným postupem se získá směs barviv následujících strukturních vzorců (ve formě volných kyselin):



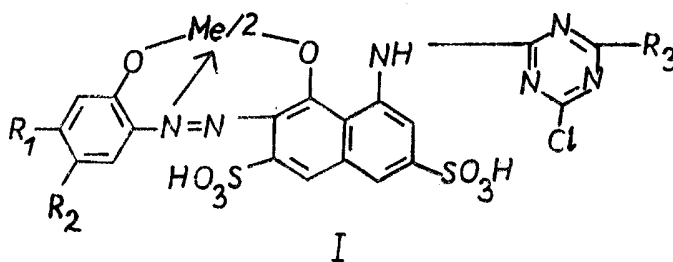
Získaný produkt tvoří černý prášek, který se rozpouští ve vodě na fialověmodrý roztok, v koncentrované kyselině sírové na červeněfialový roztok. Podle analýzy obsahuje na 1 azoskupinu 0,94 atomu hydrolyzovatelného chloru. Absorpční spektrum neutrálního vodného roztoku vykazuje 2 absorpční maxima při vlnových délkách 572 a 621 nm. Při aplikaci na celulóзовých ma-

teriálech za přítomnosti alkálií poskytuje sytá černá vybarvení s velmi dobrými stálostmi v praní a na světle.

Barviva podobných vlastností se získají, jestliže místo 2,4-dichlor-6-methoxytriazinu se ke kondenzaci použijí stejná molární množství 2,4-dichlor-6-ethoxy-s-triazinu, 2,4-dichlor-6-(2-ethoxyethoxy)-s-triazinu nebo 2,4-dichlor-6-fenoxy-s-triazinu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Reaktivní triazinová metalokomplexní azobarviva obecného vzorce I



ve kterém jeden ze symbolů R₁ a R₂ značí vodík a druhý nitroskupinu, symbol R₃ značí aminoskupinu, alkylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylaminoskupinu, případně substituovanou methylskupinou nebo

sulfoskupinou, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenoxyskupinu a symbol Me značí směs chromu a železa, přičemž jejich poměr je 9:1 až 6:4.