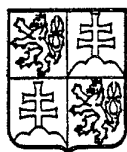


ČESKÁ
A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA

(19)



FEDERÁLNÍ
ÚŘAD PRO
VYNÁLEZY

(21) Číslo přihlášky: **6637-90**

(22) Přihlášeno: 27. 12. 90

(40) Zveřejněno: 12. 08. 92

(47) Uděleno: 25. 11. 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 01. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:

C 09 B 62/085

(73) Majitel patentu:

Výzkumný ústav organických syntéz,
Pardubice - Rybitví, CS;

(72) Původce vynálezu:

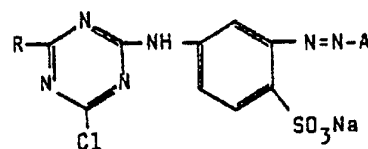
Jarkovský Jiří ing. CSc., Pardubice, CS;
Hulcová Růžena ing., Pardubice, CS;

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy reaktivních azobarviv z
1,3-diaminobenzen-4-sulfonové kyseliny**

(57) Anotace:

Způsob přípravy reaktivních azobarviv obecného vzorce I, ve kterém symbol R značí chlor, aminoskupinu nebo sulfofenylaminoskupinu a symbol A značí zbytek pasivní komponenty odvozené od 1-naftolu, 1-fenyl-3-methyl-5-pyrazolonu nebo 1-fenyl-3-karboxy-5-pyrazolonu a obsahující jednu až dvě sulfoskupiny, popřípadě dále substituované aminoskupinou, jedním až dvěma atomy chloru nebo 2,5-disulfofenylazoskupinou, kondenzací 1,3-diaminobenzen-4-sulfonové kyseliny s kyanurchloridem, diazotací kondenzačního produktu a kopulací vzniklého 2,4-dichlor-6-(3-diazo-4-sulfofenylamino)-1,3,5-triazinu s pasivní komponentou obecného vzorce II, ve kterém symbol A má výše uvedený význam, případně další kondenzací vzniklého dichlortriazinového barviva s amoniakem, anilin-3-sulfonovou kyselinou nebo anilin-4-sulfonovou kyselinou, spočívá v tom, že 2,4-dichlor-6-(3-diazo-4-sulfofenylamino)-1,3,5-triazin se z diazotační směsi izoluje filtrací a k následující kopulaci s pasivní komponentou se použije ve formě pasty.

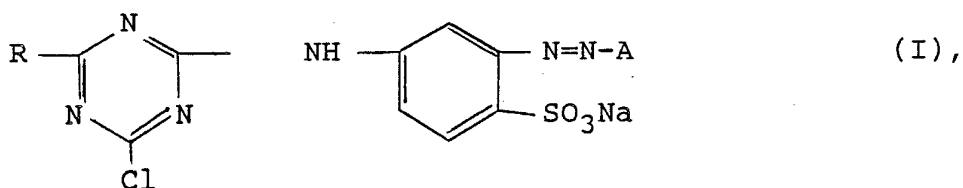


I

H - A

II

Vynález se týká způsobu přípravy reaktivních azobarviv obecného vzorce I



ve kterém symbol R značí chlor, aminoskupinu nebo sulfofenylamínoskupinu

A značí zbytek pasivní komponenty odvozené od 1-naftolu, 1-fenyl-3-methyl-5-pyrazolonu nebo 1-fenyl-3-karboxy-5-pyrazolonu, obsahující jednu až dvě sulfoskupiny, popřípadě dále substituované aminoskupinou, jedním až dvěma chlory nebo 2,5-disulfofenylazoskupinou.

Příprava barviv uvedeného obecného vzorce vycházející z 1,3-diaminobenzen-4-sulfonové kyseliny je popsána v četných patentech. Tak např. příprava reaktivních žlutí obsahujících jako pasivní komponentu deriváty 1-fenyl-3-methyl-5-pyrazolonu nebo 1-fenyl-3-karboxy-5-pyrazolonu je popsána ve švýcarském patentu 355 881 a 360 744, v americkém patentu 2 892 831 a 2 945 021 nebo britském patentu 876 923. Příprava reaktivních červení obsahujících jako pasivní komponentu 1-naftol-4-sulfokyselinu je popsána ve francouzském patentu 1 180 710. Příprava reaktivních modří, u kterých pasivní komponentu představují monoazobarviva vzniklá kopulací substituovaných benzendiazoniových solí s 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonovou kyselinou, jsou popsána v britském patentu 961 078.

Podle citovaných patentů se při přípravě uvedených barviv postupuje tak, že výchozí 1,3-diaminobenzen-4-sulfonová kyselina se kondenzuje v kyselém prostředí s kyanurchloridem, kondenzační produkt se diazotuje a ve formě vodné suspenze vzniklá diazosloučenina, 2,4-dichlor-6-(3-diazo-4-sulfofenylamino)-1,3,5-triazin, se kopuluje s deriváty 1-naftolu, 1-fenyl-3-methyl-5-pyrazolonu nebo 1-fenyl-3-karboxy-5-pyrazolonu a ve vzniklém dichlortriazinovém barvivu se případně další reaktivní chlor nahradí reakcí s amoniakem, anilin-3-sulfonovou kyselinou nebo anilin-4-sulfonovou kyselinou.

Nyní bylo nalezeno, že výsledek přípravy reaktivních azobarviv uvedeného obecného vzorce se celkově zlepší, jestliže se po diazotaci kondenzačního produktu 1,3-diaminobenzen-4-sulfonové kyseliny s kyanurchloridem provede izolace vzniklé diazosloučeniny, 2,4-dichlor-6-(3-diazo-4-sulfofenylamino)-1,3,5-triazinu, filtrací. Izolace této diazosloučeniny přináší následující výhody:

a) Izolací se odstraní vedlejší produkty, které jinak při

následující kopulaci zhoršují odstín barviva (zejména diazosloučenina vzniklá z nezreagované 1,3-diaminobenzen-4-sulfonové kyseliny).

b) V důsledku izolace 2,4-dichlor-6-(3-diazo-4-sulfofenylamino)-1,3,5-triazinu se podstatně (o 50 až 75 %) zvýší koncentrace reakční směsi v závěrečné fázi přípravy. Při průmyslové výrobě zvýšená koncentrace umožňuje zvýšení násad a ve svém důsledku znamená zvýšení kapacity výroby. Tento efekt izolace diazosloučeniny je zvláště významný v případě reaktivních modrých diazobarviv, při jejichž přípravě se jako pasívní komponenty používají ve formě roztoků monoazobarviva z 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonové kyseliny.

c) Zvýšená koncentrace má pak další příznivé důsledky, jako např. sníženou spotřebu alkálie k neutralizaci kyseliny chlorovodíkové při kopulaci, snížení spotřeby soli k vyloučení barviva při jeho izolaci a snížení ztrát na barvivo odcházejícím při izolaci do filtrátu.

d) Zvýšená koncentrace vede i ke snížení spotřeby energií (páry a ledu) při závěrečných fázích přípravy barviv.

Možnost izolace 2,4-dichlor-6-(3-diazo-4-sulfofenylamino)-1,3,5-triazinu v pevném stavu je překvapivá, neboť v oboru aromatických diazosloučenin se provádí jejich izolace jen zcela mimořádně. Důvodů, proč se aromatické diazosloučeniny většinou zpracovávají bez izolace, ve formě vodných roztoků nebo vodných suspenzí, je několik. Při izolaci dochází k větším či menším ztrátám produktu ve filtrátu z důvodů částečné rozpustnosti diazosloučenin ve vodě. Závažnější překážkou je všeobecně známá nízká stabilita diazosloučenin vůči rozkladným reakcím, pro kterou je třeba diazosloučeniny po provedené diazotaci co nejrychleji dále zpracovat. Konečně v případě izolace diazosloučeniny v pevném stavu se může uplatnit i další známá vlastnost těchto sloučenin, a sice jejich výbušnost v suchém stavu. Nelze totiž vyloučit možnost lokálního vysušení diazosloučeniny ve filtračním zařízení a při další manipulaci s ní. Z uvedených důvodů se v průmyslové praxi izolují v pevném stavu pouze diazosloučeniny příslušející ke speciální skupině chinondiazidů, která se vyznačuje mimořádnou stabilitou a dále tzv. stabilizované diazosoli.

V případě 2,4-dichlor-6-(3-diazo-4-sulfofenylamino)-1,3,5-triazinu bylo nyní zjištěno, že prakticky nemá žádnou z uvedených negativních vlastností. Ukázalo se, že tato diazosloučenina je při teplotě 0 až 10 °C téměř nerozpustná ve vodě, takže při její izolaci z diazotační směsi filtrací jsou ztráty ve filtrátu zanedbatelné. Do filtrátu naopak odchází diazosloučenina vzniklá tetrázotací nezreagované 1,3-diaminobenzen-4-sulfonové kyseliny, což je z hlediska odstínu konečného barviva žádoucí. Překvapivá je relativně vysoká stabilita vůči rozkladu diazoskupiny i dichlorotriazinové reaktivní skupiny. Bylo prokázáno, že pastu diazosloučeniny lze přechovávat při teplotě okolí po dobu jednoho týdne, aniž by došlo k jejímu znatelnému rozkladu. Dále bylo příslušnými zkouškami zjištěno, že diazosloučenina vykazuje jen velmi malou náchylnost k explozivnímu tepelnému rozkladu v suchém stavu, což je důsledkem malého rozkladného tepla.

Vynález je blíže objasněn následujícími příklady, ve kterých díly hmotnosti a procenta značí procenta hmotnosti.

Příklad 1

18,8 dílů 1,3-diaminobenzen-4-sulfonové kyseliny se rozpustí v 90 dílech vody přidavkem 10% roztoku uhličitanu sodného. Roztok o pH 7 se při 0 až 2 °C přikape během 1 hodiny k suspenzi připravené z 18,4 dílů kyanurchloridu ve 40 dílech vody za přidavku 60 dílů ledu. Reakční směs se pak míchá bez úpravy pH po 2 hodiny. Po ukončení kondenzace se teplota zvýší na 15 až 20 °C, přidá se 60 dílů 10% kyseliny chlorovodíkové a kondenzační produkt se zdiazotuje pomalým připouštěním 6,9 dílů dusitanu sodného ve formě 30% vodného roztoku. Po diazotaci se vyloučený 2,4-dichlor-6-(3-diazo-4-sulfofenylamino)-1,3,5-triazin odfiltruje.

Pasta diazosloučeniny se přidá do neutrálního roztoku připraveného rozpouštěním 32,3 dílů 1-(2,5-dichlor-4-sulfofenyl)-3-methyl-5-pyrazolonu ve 250 dílech vody přidavkem 10% roztoku hydroxidu sodného. Směs se míchá při teplotě 5 °C 2 hodiny, přičemž se stále udržuje pH 6,5 až 7 připouštěním 10% roztoku uhličitanu sodného. Po ukončení kopulace se vzniklé barvivo vyloučí z roztoku přidáním 110 dílů chloridu sodného, odfiltruje a vysuší se při 50 °C.

Příklad 2

Pasta 2,4-dichlor-6-(3-diazo-4-sulfofenylamino)-1,3,5-triazinu připravená podle příkladu 1 se přidá k neutrálnímu roztoku připravenému rozpouštěním 35,3 dílů 1-(2,5-dichlor-4-sulfofenyl)-3-karboxy-5-parazolonu ve 250 dílech vody přidavkem 10% roztoku hydroxidu sodného. Směs se míchá při teplotě 5 °C 3 hodiny, přičemž se udržuje pH 6,5 až 7 připouštěním 10% roztoku hydroxidu sodného. Po kopulaci se přidá 17,3 dílů anilin-3-sulfonové kyseliny, směs se zahřeje na 40 až 45 °C a míchá se 2 hodiny, přičemž se udržuje pH 6,5 připouštěním 10% roztoku uhličitanu sodného. Barvivo se vyloučí z roztoku přidáním 175 dílů chloridu sodného, odfiltruje se a vysuší se při 70 °C.

Stejným postupem se připraví strukturně blízké barvivo, jestliže místo anilin 3-sulfonové kyseliny se ke kondenzaci použije anilin-4-sulfonová kyselina.

Příklad 3

Pasta 2,4-dichlor-6-(3-diazo-4-sulfofenylamino)-1,3,5-triazinu připravená postupem podle příkladu 1 se přidá k neutrálnímu roztoku připravenému rozpouštěním 22,4 dílů 1-naftol-4-sulfonové kyseliny v 300 dílech vody přidavkem 10% roztoku hydroxidu sodného. Směs se míchá při teplotě 45 °C 3 hodiny, přičemž se udržuje pH 6,5 připouštěním 10% roztoku uhličitanu sodného. Barvivo se vyloučí z roztoku přidavkem 60 dílů chloridu sodného, odfiltruje se a vysuší se při 50 °C.

Příklad 4

K roztoku dichlortriazinového barviva připraveného podle příkladu 3 se přidá 17,3 dílů anilin-3-sulfonové kyseliny a směs

se míchá při teplotě 40 až 45 °C 3 hodiny za stálého udržování pH 6,5 připouštěním 10% roztoku uhličitanu sodného. Po ukončení kondenzace se barvivo vyloučí z roztoku přidáním 75 dílů chloridu sodného, odfiltruje se a vysuší se při teplotě 70 °C.

Stejným postupem se připraví strukturně blízké barvivo, jestliže se ke kopulaci místo 1-naftol-4-sulfonové kyseliny použije 1-naftol-3,6-disulfonová kyselina.

Příklad 5

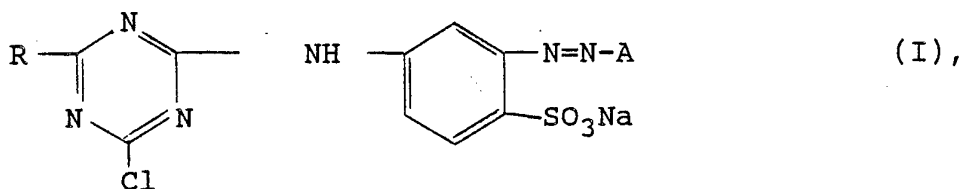
Pasta 2,4-dichlor-6-(3-diazo-4-sulfofenylamino)-1,3,5-triazinu připravená podle příkladu 1 se přidá k roztoku 67,1 dílů tetranatriové soli 2-(2,5-disulfofenylazo)-1-amino-8-naftol-3,6-disulfonové kyseliny v 650 dílech vody, která se připraví postupem podle britského patentu 961 078. Směs se při teplotě 8 až 10 °C míchá 2 hodiny, přičemž se udržuje pH 6,5 připouštěním 10% roztoku uhličitanu sodného. Po ukončení kopulace se vzniklé dichlortriazinové barvivo vyloučí z roztoku přidávkem 300 dílů chloridu sodného, odfiltruje se a vysuší se při 50 °C.

Příklad 6

K roztoku dichlortriazinového barviva připraveného podle příkladu 5 se přidá 48 dílů 25% vodného roztoku amoniaku a směs se při teplotě 30 °C míchá 2 hodiny. Pak se upraví pH na 7 přidáním 10% kyseliny chlorovodíkové a barvivo se vyloučí z roztoku 210 díly chloridu sodného odfiltruje se a vysuší se při 70 °C.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob přípravy reaktivních azobarviv obecného vzorce I



ve kterém symbol R značí chlor, aminoskupinu nebo sulfofenyl-aminoskupinu a symbol A značí zbytek pasívní komponenty odvozené od 1-naftolu, 1-fenyl-3-methyl-5-pyrazolonu nebo 1-fenyl-3-karboxy-5-pyrazolonu a obsahující jednu až dvě sulfoskupiny, popřípadě dále substituované aminoskupinou, jedním až dvěma atomy chloru nebo 2,5-disulfofenylazoskupinou, kondenzací 1,3-diaminobenzen-4-sulfonové kyseliny s kyanurchloridem, diazotací kondenzačního produktu a kopulací vzniklého 2,4-dichlor-6-(3-diazo-4-sulfofenylamino)-1,3,5-triazinu s pasívní komponentou obecného vzorce II



ve kterém symbol A má výše uvedený význam, případně další kondenzací vzniklého dichlortriazinového barviva s amoniakem, anilin-3-sulfonovou kyselinou nebo anilin-4-sulfonovou kyselinou, vyznačený tím, že 2,4-dichlor-6-(3-diazo-4-sulfofenylamino)-1,3,5-triazin se z diazotační směsi izoluje filtrací a k následující kopulaci s pasívní komponentou se použije ve formě pasty.

Konec dokumentu
