

Opublikowano dnia 10 listopada 1962 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46416

 Kl. 12 p, 10
 Kl. internat. C 07 d

Instytut Przemysłu Organicznego *)

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania pochodnych heksahydro-1, 3, 5-triazyny jako utrwalaczy do barwników anionowych

Patent trwa od dnia 17 lutego 1961 r.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania utrwalaczy do barwników anionowych z cyjanoguanidyny (dwucyjanodwuamidu) i aldehydu mrówkowego polegają na prowadzeniu reakcji przez cały czas w temperaturze wyższej od 60°C, w środowisku kwaśnym zawierającym kwasy nieorganiczne lub organiczne albo ich sole amonowe. Produktów reakcji dotąd nie definiowano nazywano je ogólnie „produktami kondensacji cyjanoguanidyny i aldehydu mrówkowego”.

Wadą dotychczas znanych sposobów jest to, że prowadzą one do wytworzenia równocześnie wielu połączeń mających rozmaite, często bardzo słabe własności utrwalające.

Wiadomo na przykład, że w temperaturze po-

wyżej 60°C w środowisku silnie kwaśnym pewna, nieraz bardzo znaczna część cyjanoguanidyny może ulegać hydrolizie do amidynomocznika lub nawet do guanidyny.

Zarówno amidynomocznik jak i guanidyna reagując z aldehydem mrówkowym, dają połączenia mające słabą zdolność utrwalania barwników anionowych. Obecność tych połączeń w produkcie reakcji jest oczywiście niepożądana, gdyż obniża jego wartość jako utrwalacza i stanowi stratę surowców wyjściowych. Produkt tak otrzymany ma postać gęstego syropu, sprawiającego trudności przy dozowaniu ponadto nie daje się długo przechowywać, ponieważ stopniowo gęstnieje i wreszcie staje się galaretowatą i nierozpuszczalną w wodzie, co uniemożliwia jego użytkowanie. Suszenie takiego syropowatego produktu jest operacją trudną

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest Kazimierz Muszkat.

i kosztowna oraz nie usuwa głównej wady, to jest strat surowców i niskiej skuteczności utrwalacza.

W sposobie według wynalazku, mieszaninę cyjanoguanidyny lub jej pochodnej z aldehydem mrówkowym w stosunku molowym 1:1 ogrzewa się najwyżej do temperatury 50°C i przy chłodzeniu doprowadza stopniowo 0,3—0,5 równoważnika kwasu organicznego lub nieorganicznego lub jego soli amonowej tak, aby temperatura nie przekroczyła 60°C, a następnie masę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 60—100°C tak długo, aż uzyska się produkt dający się wysalać. W sposobie według wynalazku warunki temperatury reakcji są tak ustalone, że wyklucza to praktycznie możliwość hydrolizy cyjanoguanidyny a reakcja prowadzi z wysoką wydajnością do pochodnej heksahydro-1, 3, 5-triazyny o wzorze 2, której sole oniowe rozpuszczalne w wodzie są jak wykazały badania wybitnie skutecznymi utrwalaczami barwników anionowych.

Przebieg reakcji można wyrazić schematem przedstawionym na rysunku. W pierwszym stadium w temperaturze nie przekraczającej 60°C, z cyjanoguanidyny i aldehydu mrówkowego powstaje N-metylenocyjanoguanidyna o wzorze 1. W stadium drugim w temperaturze 60—100°C następuje trimeryzacja związku o wzorze 1 prowadząca do 1, 3, 5-tris-(N²-cyanoamidy-no)-heksahydro-1, 3, 5-triazyny o wzorze 2, która jest związkiem trudno rozpuszczalnym w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, nie topliwym, rozkładającym się w temperaturze 280°C.

Związek o wzorze 2 daje łatwo rozpuszczalne w wodzie sole oniowe z Cl⁻, Br⁻, J⁻, CH₃COO⁻, dość trudno rozpuszczalne z NO₃⁻, SO₃⁻, SO₄⁻, PO₄⁻, CNS⁻, CrO₄⁻, Fe(CN)₆⁻, Fe(CN)₆⁻ oraz bardzo trudno rozpuszczalne z anionami takich barwników anionowych jak bezpośrednio, kwasowe, metalokompleksowe. Rozpuszczalne w wodzie sole oniowe związku o wzorze 6 można wydzielić z dobrą wydajnością ze stężonych wodnych roztworów przez zwykłe wysolenie lub wysuszenie i otrzymać je w postaci proszku.

Wybarwienia na włóknach celulozowych barwnikami anionowymi traktowane niewielką ilością soli rozpuszczalnej związku o wzorze 2, np. 3% w stosunku do masy włókna, w roztworze wodnym w ciągu 10—30 minut w temperaturze 20—70°C uzyskują znaczną poprawę odporności na pranie, pot, wodę zwykłą i morską, prąsowanie mokre i inne rodzaje mokrej obróbki. Związek o wzorze 2 i jego sole mogą być

też użyteczne jako środki pomocnicze do barwienia skór, w przemyśle papierniczym do barwienia masy celulozowej barwnikami kwasowymi, w oczyszczaniu ścieków przemysłowych dla usuwania niektórych uciążliwszych anionów do odbarwiania zabarwionych roztworów.

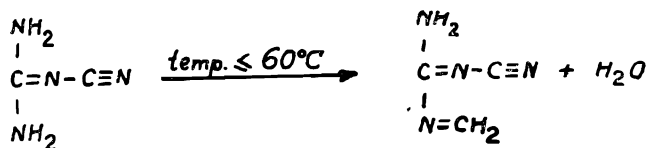
Przykład I: 84 g cyjanoguanidyny (1 mol) z 30 g aldehydu mrówkowego (1 mol) w postaci 40%-owej formaliny ogrzewa się do temperatury 50°C mieszając i dodając stopniowo 11,9 g HCl (0,33 mola) w postaci 34%-owego kwasu solnego w takim tempie, aby temperatura nie przekroczyła 60°C. Po dodaniu całej ilości kwasu ogrzewa się masę reakcyjną pod chłodnicą zwrotną do temperatury 85—95°C w ciągu kilku godzin. Po ochłodzeniu do 60°C spuszcza się otrzymany roztwór do roztworu soli kuchennej, a wysolony osad odwirowuje i suszy. Wydajność suchego produktu wynosi 115 g.

Przykład II: 160 g fenylocyanoguanidyny (1 mol) z 30 g paraformaldehydu (1 mol monomeru) oraz 50 g wody ogrzewa się do temperatury 50°C mieszając i dodaje stopniowo 16 g chlorku amonu (0,3 mola), utrzymując temperaturę w granicach 50—60°C. Po dodaniu całej ilości chlorku amonu ogrzewa się masę reakcyjną pod chłodnicą zwrotną do temperatury 90—100°C w ciągu kilku godzin. Po ochłodzeniu do temperatury 45°C spuszcza się otrzymany roztwór do roztworu soli kuchennej, a wysolony osad odwirowuje i suszy. Wydajność suchego produktu wynosi 185 g.

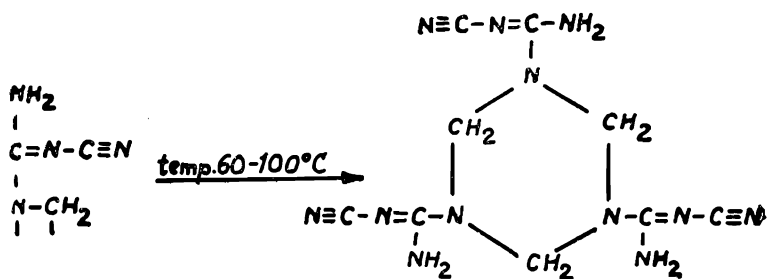
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pochodnych heksahydro-1, 3, 5-triazyny jako utrwalaczy do barwników anionowych z mieszaniny cyjanoguanidyny lub jej pochodnej N-alkilowej, aryłowej, aralkilowej lub acylowej i aldehydu mrówkowego w stosunku molowym 1:1, znamienny tym, że mieszaninę tę ogrzewa się do temperatury nie wyższej od 50°C i przy chłodzeniu doprowadza stopniowo 0,3—0,5 równoważnika kwasu organicznego lub nieorganicznego, lub jego soli amonowej tak, aby temperatura nie przekroczyła 60°C, a następnie masę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 60—100°C aż do uzyskania produktu dającego się wysolic.

Instytut Przemysłu
Organicznego



wzór 1



wzór 2

