



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 20. VI. 1963 (P 101 930)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 12. VII. 1966

Kl. 22a, ~~1~~ 62/20

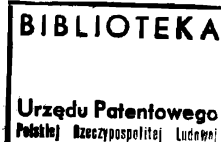
MKP C 09b 62/20

UKD

Współtwórcy wynalazku: Czesław Sosnowski, Bolesław Bielawski, Stanisław Wardyn, Marian Russocki

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie barwników
reaktywnych



1

W opisie patentowym nr 47072 podano sposób otrzymywania reaktywnych barwników, rozpuszczalnych w wodzie, polegający na tym, że barwnik lub półprodukt zawierający grupy solubilizujące oraz grupę zdolną do kondensacji, kondensuje się z 5-cyjano-2, 4, 6-trójklorowcodwuazyną-1, 3- w środowisku wodnym w obecności czynników wiążących chlorowcowodór. Otrzymuje się w ten sposób barwniki reaktywne, zawierające w cząsteczce 2 wymienne atomy chlorowca i barwiące włókno celulozowe w temperaturze pokojowej. W podobny sposób otrzymuje się barwniki dwureaktywne również według brytyjskiego opisu patentowego nr 917780.

Sposobem według wynalazku rozpuszczalny w wodzie barwnik azowy, antrachinonowy lub ftalocyjaninowy, zawierający co najmniej jedną grupę sulfonową lub karboksylową, nadającą rozpuszczalność, oraz zdolną do kondensacji grupę aminową, hydroksylową lub tiolową, rozpuszcza się w odpowiedniej ilości wody lub wody i rozpuszczalnika, podgrzewa do temperatury około 55°C, po czym dodaje się 5-cyjano-dwuchlorowco-1,3-dwuazynę, podstawioną w pozycji 2 lub 4 resztą aryloaminową, podstawioną co najmniej jedną grupą sulfonową lub karboksylową i ewentualnie innym podstawnikiem.

Kondensację przeprowadza się w temperaturze 50-60°C przy ciągłym mieszaniu aż do zaniku wolnej grupy aminowej, utrzymując wartość pH około

2

7 dodatkiem czynnika, wiążącego powstający kwas chlorowcowodorowy, jak np. sody, kwaśnego węglanu sodu lub wodorotlenku sodu. Odmianą sposobu według wynalazku 2 lub 4-aryloaminową pochodną 5-cyjanodwuchlorowco-1,3-dwuazyny kondensuje się według wyżej podanego sposobu z dwuaminą szeregu benzenowego lub naftalenowego, ewentualnie podstawioną grupą sulfonową, karboksylową lub inną, po czym dwuazuje się w znany sposób i sprzęga ze składnikiem biernym lub według drugiej odmiany sposobu według wynalazku 2 lub 4-aryloaminową pochodną 5-cyjanodwuchlorowco-1, 3-dwuazyny kondensuje się z amino-hydroksy-pochodną szeregu naftalenowego, ewentualnie podstawioną grupą sulfonową, karboksylową lub inną grupą, po czym sprzęga się w znany sposób ze składnikiem czynnym. Otrzymane barwniki wysala się, odsącza i suszy.

Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku mają budowę o wzorze 1, 2 lub 3, w którym **B** oznacza resztę barwnika azowego, antrachinonowego lub ftalocyjaninowego, podstawionego co najmniej jedną grupą sulfonową lub karboksylową, nadającą rozpuszczalność w wodzie, **m** oznacza mostek łączący, np. -NR-, -O-, -S-; **R** oznacza atom wodoru lub alkil; **X** oznacza wymienny atom chlorowca; **Ar** oznacza grupę aryłową, podstawioną co najmniej jedną grupą sulfonową lub karboksylową, a poza tym ewentualnie alkilem lub chlorowcem.

W porównaniu z barwnikami reaktywnymi, otrzymywanymi według opisu patentowego nr 47072, barwniki otrzymane sposobem według wynalazku odznaczają się słabszą reaktywnością, co znajduje wyraz w lepszej ich trwałości w przechowywaniu, większej odporności na hydrolizę w farbách drukarskich, mniejszej substancyjności, ułatwiającej wymycie z tkaniny barwnika niezwiązanego chemicznie z włóknem, i wreszcie w wyższej temperaturze utrwalania barwnika na włóknie, typowej dla znanych barwników reaktywnych barwiących na gorąco.

W porównaniu z barwnikami dwureaktywnymi barwniki te lepiej nadają się do druku i pośpiesznych metod barwienia na gorąco.

Przykład I. 3,76 g anilidu kwasu (β -azo-1')-4'-amino-2'sulfofenylo-acetylooctowego podgrzewa się w 200 ml wody do temperatury 55°C i w tej temperaturze dodaje się 25 ml wodnego roztworu, zawierającego 0,01 mola 5-cyjano-dwuchloro-2', 5'-dwusulfofenylo-aminopirymidyny. Reakcję prowadzi się w temperaturze 50-55°C przy ciągłym mieszaniu do zaniku wolnej grupy aminowej, utrzymując wartość pH=7 dodatkiem węglańu sodu. Po zakończeniu reakcji barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymany barwnik barwi włókno celulozowe na żywy zielonkawożółty kolor.

Przykład II. Do roztworu 5,0 g soli sodowej kwasu (2-azo-1')-4'-amino-3'-N-acetyloaminofenylo-naftaleno-4, 8-dwusulfonowego w 180 ml wody, podgrzanego do około 55°C, dodaje się 3,7 g 5-cyjano-dwuchloro-4'-sulfofenylo-aminopirymidyny.

Reakcję przeprowadza się przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 55°C do zaniku wolnej grupy aminowej, utrzymując wartość pH około 7 dodatkiem węglańu sodu. Po zakończeniu reakcji barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymany barwnik barwi włókno celulozowe na kolor żółty.

Przykład III. Do roztworu 5,0 g soli sodowej kwasu 2-amino-1-azo-(4'-aminofenylo)-8-hydroksynaftaleno-6, 2'-dwusulfonowego w 200 ml wody, podgrzanego przy mieszaniu do temperatury 55°C, dodaje się 4,0 g 5-cyjano-dwuchloro-4'-sulfofenyloamino-1, 3-dwuazyny. Reakcję przeprowadza się w temperaturze 55°C do zaniku wolnej grupy aminowej, następnie barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymany barwnik barwi włókno celulozowe na kolor różowy.

Przykład IV. 4,3 g kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3, 6-dwusulfonowego rozpuszcza się w 15 ml wody z dodatkiem 1,0 g węglańu sodu, podgrzewa do temperatury 50°C, po czym dodaje się 4,0 g 5-cyjanodwuchloro-4'-sulfofenyloamino-1, 3-dwuazyny. Reakcję przeprowadza się przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 50-55°C do zaniku wolnej grupy aminowej, po czym otrzymany produkt kondensacji sprzęga w temperaturze około +5 do +10°C i przy wartości pH około 7 w znany sposób ze zdwuazowanym kwasem 2-aminobenzenosulfonowym, otrzymanym przez dwuazowanie azotynem sodu wobec kwasu solnego. Po zakończeniu sprzęgania barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymany barwnik barwi włókno celulozowe na kolor czerwony.

Przykład V. 5,35 g soli sodowej kwasu 1-a-

mino-4-(3'-aminofenyloamino)-antrachinono-2, 4'-dwusulfonowego rozpuszcza się w około 300 ml wody i w temperaturze 50°C przy mieszaniu dodaje się roztwór 0,01 moli 5-cyjanodwuchloro-2', 5'-dwusulfo-fenyloamino-1, 3-dwuazyny. Reakcję prowadzi się w temperaturze 60°C do zaniku reakcji na wolną grupę aminową. Barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymany barwnik barwi włókno celulozowe na kolor błękitny.

Przykład VI. Do roztworu około 10,0 g soli sodowej kwasu Cu-ftalocyjanino-3-sulfonamido-4'-amino-fenylo-3-sulfonamidobis-3-sulfonowego w około 150 ml wody dodaje się roztwór wodny, zawierający 4,7 g soli sodowej 5-cyjano-dwuchloro-2', 5'-dwu-sulfo-fenyloamino-1, 3-dwuazyny i prowadzi reakcję w temperaturze 50-55°C do zaniku reakcji na wolną grupę aminową, utrzymując wartość pH=7 dodatkiem węglańu sodu. Po zakończeniu reakcji barwnik wysala się, odsącza i suszy. Otrzymany produkt barwi włókno celulozowe na kolor turkusowy.

Zastrzeżenia patentowe

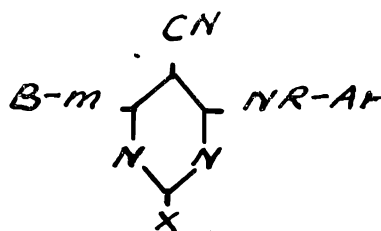
1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie barwników reaktywnych o wzorze ogólnym 1, 2 lub 3, w których **B** oznacza resztę barwnika azowego, antrachinonowego lub ftalocyjaninowego, podstawioną co najmniej jedną grupę sulfonową, lub karboksylową, nadającą rozpuszczalność w wodzie, **m** oznacza mostek łączący, jak -NH-, -O-, -S-, **R** oznacza atom wodoru lub alkil, **X** oznacza atom chlorowca, **Ar** oznacza grupę aryłową, podstawioną co najmniej jedną grupą sulfonową lub karboksylową, poza tym ewentualnie innym podstawnikiem jak alkil, chlorowiec, **znamienny tym**, że 5-cyjano-dwuchlorowco-1, 3-dwuazynę, podstawioną w położeniu 2 lub 4 resztą aryloaminową o co najmniej jednej grupie sulfonowej lub karboksylowej i ewentualnie z innym podstawnikiem, jak alkil, chlorowiec, kondensuje się w obecności środków wiążących kwasy, utrzymując pH około 7, w środowisku wodnym lub wodno-rozpuszczalnikowym, z barwnikiem azowym, antrachinonowym lub ftalocyjaninowym, podstawionym co najmniej jedną grupą sulfonową lub karboksylową, nadającą rozpuszczalność w wodzie i posiadającym zdolną do kondensacji grupę aminową, hydroksylową lub tiolową.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1 **znamienna tym**, że 5-cyjano-dwuchlorowco-1, 3-dwuazynę, podstawioną w pozycji 2 lub 4 resztą aryloaminową o co najmniej jednej grupie sulfonowej lub karboksylowej, kondensuje się z dwuaminą szeregu benzenowego, lub naftalenowego, ewentualnie podstawioną grupę sulfonową, karboksylową, po czym dwuazuje się w znany sposób i sprzęga ze składnikami biernymi.
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 **znamienna tym**, że 5-cyjano-dwuchlorowco-1, 3-dwuazynę, zawierającą w pozycji 2 lub 4 resztę aryloaminową o co najmniej jednej grupie sulfonowej lub karboksylowej kondensuje się z aminohy-

droksypochodną szeregu naftalenowego, ewentualnie podstawioną grupą sulfonową, karbo-

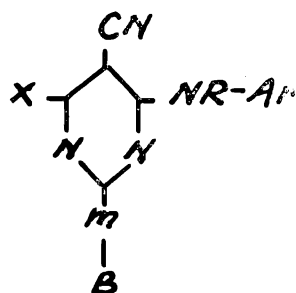
ksylową, po czym sprzęga się w znany sposób ze składnikiem czynnym.

Kl. 22a, 1

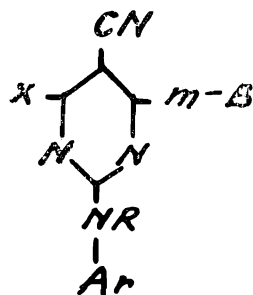
MKP C 09 b



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3