

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55966

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.IV.1965 (P 108 463)

Pierszeństwo: _____

Opublikowano: 30.VIII.1968

Kl. 22 a, ~~F~~ 29/08

MKP C 09 b 29/08

UKD

Współtwórcy wynalazku: Halina Marciniak, Ryszard Jerczyński

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania zawieszinowych barwników azowych do barwienia włókien poliestrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zawieszinowych barwników azowych do barwienia włókien poliestrowych o ogólnym wzorze 1, w którym Ar i Ar' oznaczają dowolne rodniki aromatyczne lub heterocykliczne, a X i Y oznaczają grupy cyjanową lub acetoksyłową, przy czym mogą być jednakowe lub różne. Barwniki te otrzymuje się na drodze znanych reakcji sprzęgania dowolnych zdwuazowanych amin aromatycznych lub heterocyklicznych o ogólnym wzorze Ar'-NH₂, w którym Ar' posiada wyżej podane znaczenie, ze składnikami biernymi o ogólnym wzorze 2, w którym Ar, X i Y posiadają wyżej podane znaczenia.

Znany jest sposób otrzymywania związku o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie przez sprzęganie dowolnej zdwuazowanej aminy aromatycznej lub heterocyklicznej ze składnikiem biernym o wzorze 2, w którym Ar ma wyżej podane znaczenie, a X i Y oznaczają grupę cyjanową, hydroksylową lub acetoksyłową i mogą być takie same lub różne, w którym składnik bierny stosuje się w postaci czystej, po wyodrębnieniu go ze środowiska po procesie jego syntezy. Wyodrębnienie to przeprowadza się przeważnie na drodze fizykochemicznej, co jest bardzo trudne technicznie i nie zawsze nadaje się do stosowania w skali przemysłowej ze względu na niską wydajność.

Synteza związków o wzorze ogólnym 2, w którym Ar ma wyżej podane znaczenie a X i Y ozna-

2

czają grupę cyjanową lub hydroksylową i mogą być takie same lub różne, polega w przypadku otrzymywania N,N-dwu-(cyjanoetylo)-aryloamin względnie N-etanolo-N-cyjanoetyloaryloamin na działaniu akrylonitrylu na odpowiednią aryloaminę, zawierającą wolną grupę aminową względnie na monoetanoloaryloaminę w środowisku lodowatego kwasu octowego, ewentualnie w obecności takich katalizatorów, jak chlorek miedziawy lub świeżo wyprażony siarczan miedziowy. Proces cyjanoetylowania nie prowadzi w podanych warunkach do otrzymania wyłącznie jednego produktu reakcji: pierwszorzędowe aminy aromatyczne dają zawsze mieszaninę N,N-dwu-(cyjanoetylo)-aryloamin, N-cyjanoetyloaryloamin i nieprzereagowanej aryloaminy — natomiast N-monoetanoloaryloaminy dają mieszaninę N-cyjanoetylo-N-etanoloaryloamin i pozostałej w nieprzereagowanej postaci wyjściowej N-monoetanoloaryloaminy.

W przypadku otrzymywania N,N-dwuetanoloaryloamin przez działanie etylenochlorohydryną na odpowiednie aryloaminy uzyskuje się w wielu przypadkach również mieszaninę, a mianowicie mieszaninę N,N-dwuetanoloaryloamin, N-monoetanoloaryloaminy i nieprzereagowanej aryloaminy.

Skład otrzymanych w powyższych procesach syntezy mieszanin jest zależny od parametrów, stosowanych podczas tych procesów.

Barwniki o wzorze 1, otrzymane przy użyciu

jako półproduktów do ich syntezy wyodrębnionych N,N-dwu-(cyjanoetylo)-aryloamin lub N,N-dwu-etanoloaryloamin względnie N-cyjanoetylo-N-etanoloaryloamin dają na włóknie poliestrowym wybarwienia, charakteryzujące się bardzo dobrymi odpornościami, przy czym szczególnie dobre są odporności na światło i sublimację. Nie można uzyskać barwników o takich własnościach, stosując do ich syntezy bez uprzedniej przeróbki omówione wyżej mieszaniny, otrzymane z procesu cyjanoetylowania, względnie hydroksyetylowania aryloamin o wzorze $ArNH_2$.

Sposobem według wynalazku zamiast stosować do reakcji sprzęgania czysty składnik bierny, którego wyodrębnienie z mieszaniny poreakcyjnej, otrzymanej w wyniku cyjanoetylowania lub hydroksyetylowania aryloaminy o wzorze $ArNH_2$, w którym Ar ma wyżej podane znaczenie, jest technicznie trudne, stosuje się powyższą mieszaninę, którą przed reakcją sprzęgania poddaje się działaniu bezwodnika kwasu octowego w środowisku lodowatego kwasu octowego. W wyniku działania bezwodnika kwasu octowego zawarte w mieszaninie poreakcyjnej związki o wzorach 2 i 3, w których Ar ma wyżej podane znaczenie, a X i Y oznaczają grupę cyjanową lub hydroksylową i mogą być takie same lub różne oraz nieprzereagowana aryloamina ulegają zacytylowaniu przy wolnych lub jednopodstawionych grupach aminowych oraz zestryfikowaniu w przypadku obecności grup hydroksylowych. Otrzymuje się w ten sposób mieszaninę, zawierającą związki o wzorach 2, 4 oraz 5, w których Ar ma wyżej podane znaczenie, a X i Y oznaczają grupę cyjanową lub acetoksyłową.

Reakcję z bezwodnikiem kwasu octowego przeprowadza się w temperaturze około $100^\circ C$ w ciągu 1–2 godzin. Korzystne jest stosowanie bezwodnika w nadmiarze 1–20% wagowych w stosunku do ilości stechiometrycznej.

Masę reakcyjną chłodzi się po zakończeniu reakcji acetylowania do temperatury pokojowej, po czym stosuje się ją bez wyodrębniania poszczególnych jej składników do znanej reakcji sprzęgania.

W reakcji sprzęgania bierze udział wyłącznie aryloamina o wzorze 2, w której Ar ma wyżej podane znaczenie, a X i Y oznaczają grupę cyjanową lub acetoksyłową i mogą być takie same lub różne, tworząc odpowiedni barwnik o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, który odsacza się po wytrąceniu, przemycia i suszy. Produkty reakcji acetylowania o wzorach 4 i 5 przechodzą do przesączu, dzięki czemu unika się stosowania trudnych fizykochemicznych metod rozdzielania omawianych związków.

Uzyskane sposobem według wynalazku barwniki odznaczają się również dobrymi właściwościami, jak barwniki, otrzymane znanymi sposobami.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe:

Przykład I. Do 100 części mieszaniny o zawartości 10% N-cyjanoetylo-m-N'-acetylofenylenodwuaminy i 90% N,N-dwu-(cyjanoetylo)-m-N'-acetylofenylenodwuaminy w 75 częściach lodowatego kwasu octowego dodaje się 6 części bezwodnika kwasu octowego i miesza w temperaturze około

$100^\circ C$ w ciągu 1 godziny, po czym chłodzi się do temperatury pokojowej i stosuje do syntezy barwników zamiast czystej N,N-dwu-(cyjanoetylo)-m-N'-acetylofenylenodwuaminy.

Przykład II. Do 100 części mieszaniny, zawierającej 10% 2-N-cyjanoetyloamino-4-N'-acetyloaminoanizolu i 90% 2-N,N-dwu-(cyjanoetylo)-4-N'-acetyloaminoanizolu w 75 częściach lodowatego kwasu octowego, dodaje się 5,5 części bezwodnika kwasu octowego i ogrzewa w temperaturze około $100^\circ C$ w ciągu 1 godziny, po czym chłodzi się do temperatury pokojowej i stosuje do syntezy barwników zamiast czystego 2-N,N-dwu-(cyjanoetylo)-4-N'-acetyloaminoanizolu.

Przykład III. Do 100 części mieszaniny o zawartości 10% 2-N-etanoloamino-4-N'-acetyloaminoanizolu i 90% 2-N,N-dwu-etanoloamino-4-N'-acetyloaminoanizolu w 75 częściach lodowatego kwasu octowego dodaje się 80 części bezwodnika kwasu octowego i ogrzewa w $100^\circ C$ w ciągu 2 godzin, a następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej i wykorzystuje do syntezy barwników zamiast czystego 2-N,N-dwu-etanolo-4-N'-acetyloaminoanizolu.

Przykład IV. Do 100 części mieszaniny, zawierającej 15% N-etanoloaniliny i 85% N-cyjanoetylo-N-etanoloaniliny w 75 częściach lodowatego kwasu octowego, dodaje się 70 części bezwodnika kwasu octowego i ogrzewa w $100^\circ C$ w ciągu 2 godzin, po czym mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej i wykorzystuje do syntezy barwników zamiast czystej N-cyjanoetylo-N-etanoloaniliny.

Przykład V. Do 100 części mieszaniny, zawierającej 5% m-N-acetylofenylenodwuaminy i 95% N,N-dwu-etanolo-m-N'-acetylofenylenodwuaminy w 75 częściach lodowatego kwasu octowego, dodaje się 90 części bezwodnika kwasu octowego i ogrzewa w $100^\circ C$ w ciągu 2 godzin, po czym mieszaninę chłodzi się do temperatury pokojowej i wykorzystuje do syntezy barwników zamiast czystej N,N-dwu-etanolo-m-N'-acetylofenylenodwuaminy.

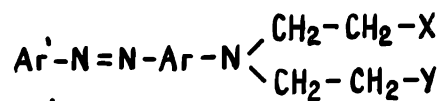
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zawieszinowych barwników azowych do barwienia włókien poliestrowych o ogólnym wzorze 1, w którym Ar i Ar' oznaczają dowolne rodniki aromatyczne lub heterocykliczne, a X i Y oznaczają grupy cyjanową lub acetoksyłową, przy czym mogą być jednakoowe lub różne, otrzymywanych na drodze reakcji sprzęgania dowolnych zdwuazowanych amin aromatycznych lub heterocyklicznych o ogólnym wzorze $Ar'-NH_2$, w którym Ar' posiada wyżej podane znaczenie, ze składnikami biernymi o ogólnym wzorze 2, w którym Ar, X i Y posiadają wyżej podane znaczenia, **znamienny tym**, że jako składnik bierny reakcji sprzęgania stosuje się mieszaninę poreakcyjną,

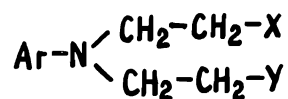
otrzymaną w wyniku cyjanoetylowania lub hydroksyetylowania aryloaminy o wzorze ArNH_2 , w którym Ar ma wyżej podane znaczenie i następnie poddaną działaniu bezwodnika kwasu octowego w środowisku lodowatego kwasu octowego, w temperaturze około 100°C w ciągu 1–2 godzin, zawierającą oprócz związku o wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej

podane znaczenie, związek o wzorze 4, w którym Ar ma wyżej podane znaczenie oraz związek o wzorze 5, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

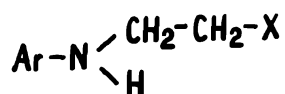
- 5 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że bezwodnik kwasu octowego stosuje się w nadmiarze 1–20% wagowych w stosunku do ilości stechiometrycznej.



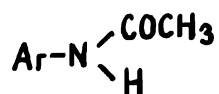
Wzór 1.



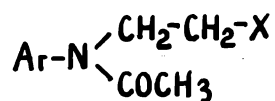
Wzór 2.



Wzór 3.



Wzór 4.



Wzór 5