



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 03.III.1966 (P 113 297)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25. IX. 1968

Kl. 22 a, ~~29~~/32

MKP C 09 b 29/32

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jan Gmaj, Halina Ścibisz, Józef Mieliński, Lech Wojciechowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania żółtych barwników azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żółtych barwników azowych, ewentualnie czwartorzędowanych, barwiących włókna takie, jak poliamidowe, poliestrowe, z octanu celulozy, a szczególnie poliakrylonitrylowe i wykazujących bardzo dobre odporności na światło, pranie, sublimację i gazy przemysłowe.

Barwniki azowe, których sposób otrzymywania jest przedmiotem wynalazku, nie były dotychczas znane. Ich cechą charakterystyczną jest obecność w składniku biernym, będącym aryloamidem kwasu acetylooctowego, ugrupowań $-(CH_2)_n-N^+=$ $=(R_1R_2)$, ewentualnie $-(CH_2)_n-N^+=$ $=(R_1R_2R_3)$, połączonych z pierścieniem benzenowym aryloamidu kwasu acetylooctowego za pośrednictwem atomu tlenu.

Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku przedstawione są ogólnym wzorem 2, w którym A oznacza dowolny rodnik aromatyczny lub heterocykliczny, nie zawierający wolnych grup karboksylowych ani sulfonowych, X i Y oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe, alkoksylowe lub atomy chlorowców, R₁ i R₂ oznaczają grupy alkilowe, hydroksyalkilowe, cyjanoalkilowe, acylooksyalkilowe, cykloalkilowe lub tworzą z atomem azotu układ heterocykliczny, a n oznacza liczbę całkowitą 1—4. Wymienione rodniki alkilowe, alkoksylowe, hydroksyalkilowe, cyjanoalkilowe, acylooksy-

2

alkilowe i cykloalkilowe zawierają 1—4 atomów węgla.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się barwniki o wzorze 2 przez sprzęganie dowolnej zdwuazowanej aminy aromatycznej lub heterocyklicznej, nie zawierającej wolnych grup karboksylowych ani sulfonowych, ze związkiem o ogólnym wzorze 4, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie. Otrzymany barwnik o wzorze 2 można następnie przeprowadzić działaniem czynnika alkilującego o ogólnym wzorze RZ, w którym R oznacza grupę alkilową, a Z oznacza jednowartościowy anion, jak np. Cl⁻, CH₃COO⁻, CH₃SO₄⁻, CH₃C₆H₄SO₃⁻ itp., korzystnie działaniem siarczanu dwumetylowego, chlorku etylowego lub benzeno- względnie toluenosulfonianu metylowego, w czwartorzędowy związek o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Alkilowanie barwników o wzorze 2 prowadzi się w rozpuszczalnikach organicznych albo w wodzie w temperaturze 20 — 150°C, ewentualnie w obecności środków buforujących, korzystnie tlenku magnezowego albo węglanu wapniowego lub sodowego, przy czym czynnika alkilującego o wzorze RZ używa się w ilości 1 — 3 gramocząstek na 1 gramocząstkę związku o wzorze 2.

Odmianę sposobu według wynalazku stanowi wytwarzanie czwartorzędowych związków o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają

wyżej podane znaczenie, przez sprzęganie zdwuazowanej aminy aromatycznej lub heterocyklicznej, nie zawierającej wolnych grup karboksylowych ani sulfonowych, ze związkiem o ogólnym wzorze 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Związki o ogólnym wzorze 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się działaniem czynnika alkilującego o wzorze RZ na związki o ogólnym wzorze 4, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, przy czym proces alkilowania prowadzi się w warunkach, podanych wyżej dla alkilowania związków o wzorze 2.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki o ogólnym wzorze 2 oraz ich alkilowane pochodne, barwniki o ogólnym wzorze 1, barwią włókna syntetyczne z roztworu lub zawiesiny wodnej, ewentualnie w obecności środków dyspergujących, w podwyższonej temperaturze. Stosuje się je jako związki jednorodne oraz w postaci mieszanek. Otrzymane wybarwienia posiadają wysokie odporności na światło, pranie, sublimację i gazy przemysłowe.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady w których części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 1 część 4-nitroaniliny miesza się z 4,4 częściami wody, 2,2 częściami 30% kwasu solnego, 5,7 częściami lodu i dwuazuje się, dodając 2,2 części 23% roztworu azotynu sodowego. Przygotowany w ten sposób roztwór z wiązku dwuazowego wkrapla się do roztworu 2,15 części 2-(β -N,N-dwuetyloaminoetoksy)-anilidu kwasu acetylooctowego w 70 częściach wody, 20 częściach lodu i 0,5 części octanu sodowego. Wkraplanie roztworu składnika czynnego do roztworu składnika biernego trwa około 2 godzin. Po zakończeniu wkrapiania miesza się masę reakcyjną w ciągu około 1 godziny, wysala barwnik za pomocą chlorku sodowego, miesza w ciągu dalszych 2 godzin, sączy wytrącony barwnik i suszy w temperaturze 50–60°C. Otrzymuje się z wydajnością 89% barwnik, barwiący włókno poliamidowe i poliakrylonitrylowe na kolor żółty z zielonym odcieniem. Wybarwienia na włóknie poliakrylonitrylowym odznaczają się bardzo dobrymi odpornościami na światło, sublimację i gazy przemysłowe.

Przykład II. 3,2 części suchego barwnika, otrzymanego jak w przykładzie I, rozpuszcza się w 130 częściach dwuchloroetanu, dodaje 0,25 części tlenku magnezowego, ogrzewa do temperatury 80–90°C i wprowadza w ciągu 30 minut roztwór 1 części siarczanu dwumetylowego w 4 częściach dwuchloroetanu. Po 2 godzinach ogrzewania w temperaturze 100°C chłodzi się masę poreakcyjną do temperatury pokojowej, odsącza wytrącony osad barwnika i przemywa małą ilością dwuchloroetanu. Barwnik oczyszcza się przez rozpuszczenie go w gorącej wodzie, przesączenie z węglem aktywowanym i ponowne wytrącenie przez wysolenie chlorkiem sodowym lub mieszaniną chlorków sodowego i cynkowego. Otrzymany barwnik barwi włókno poliakrylonitrylowe jednorodne i modyfikowane na kolor żółty z odcieniem bardziej zielonym,

niż barwnik opisany w przykładzie I. Wybarwienia odznaczają się dużą żywością i bardzo dobrymi odpornościami na światło, sublimację i gazy przemysłowe.

Przykład III. Do 4 części 4- γ -N,N-dwumetyloaminopropoksy)-anilidu kwasu acetylooctowego dodaje się 7 części wody, 2,5 części benzenosulfonianu metylowego, miesza się w ciągu 30 minut, podgrzewa do temperatury 90–100°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 1 godziny. Następnie oziębia się całość do temperatury pokojowej, dodaje 70 części wody, 5 części lodu i 4,2 części krystalicznego octanu sodowego. Do otrzymanego roztworu składnika biernego wprowadza się w ciągu 2 godzin roztwór związku dwuazowego, sporządzonego w następujący sposób: 2,5 części 4-chloro-2-nitroaniliny miesza się w ciągu 4–5 godzin z 4,8 częściami 18% kwasu solnego, dodaje następnie 30 części lodu i wprowadza w ciągu 20 minut 1 część azotynu sodowego w postaci 40% roztworu, miesza w ciągu 2–3 godzin w temperaturze 0°C, sączy związek dwuazowy i sprzęga. Po zakończeniu reakcji sprzęgania, roztwór barwnika podgrzewa się do temperatury około 50°C, wysala chlorkiem sodowym, miesza bez ogrzewania w ciągu 2–3 godzin i sączy wytrącony barwnik. Otrzymany z wydajnością 81% barwnik barwi włókno poliakrylonitrylowe na kolor jaskrawo-żółty. Wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi odpornościami na światło, sublimację i gazy przemysłowe.

Przykład IV. 1 część dobrze utartej 2,5-dwu-chloroaniliny miesza się w ciągu 2–3 godzin z 3 częściami wody i dodaje powoli 1,55 części kwasu solnego. Następnie dodaje się 3,5 części lodu i wprowadza pod powierzchnię zawiesiny 0,44 części azotynu sodowego w postaci 23% roztworu po czym miesza się masę reakcyjną w temperaturze 0°C w ciągu 2–3 godzin do całkowitego zakończenia reakcji dwuazowania. Nadmiar kwasu azotawego usuwa się przez dodanie do roztworu związku dwuazowego kwasu amidosulfonowego. Przygotowany w ten sposób związek dwuazowy wprowadza się do roztworu, otrzymanego z 1,9 części 4-(β -morfolinoetoksy)-anilidu kwasu acetylooctowego, 30 części wody, 6 części lodu, 0,2 części kwasu octowego i 1,8 części krystalicznego octanu sodowego. Sprzęganie przebiega w temperaturze około 5°C w ciągu 2–3 godzin. Po zakończeniu reakcji sprzęgania barwnik wysala się za pomocą chlorku sodowego, sączy, przemywa małą ilością solanki i suszy w temperaturze 50–60°C. Otrzymany barwnik barwi włókno poliamidowe i poliakrylonitrylowe z kąpeli obojętnej na kolor żółty. Wybarwienia są odporne na światło, sublimację i gazy przemysłowe.

Przykład V. 1 część 2-amino-6-etoksybenzotiazolu rozpuszcza się w 5 częściach stężonego kwasu siarkowego, po czym wkrapla się otrzymany roztwór w temperaturze 0°C do 3,6 części kwasu nitrozylosiarkowego, miesza całość w ciągu 2–3 godzin i wylewa na 20 części lodu. Otrzymany związek dwuazowy wlewa się do roztworu składnika biernego, przygotowanego w następujący sposób: 1,7 części 2-(β -N,N-dwuetyloaminoetoksy)-5-chloroanilidu kwasu acetylooctowego, 5 części wo-

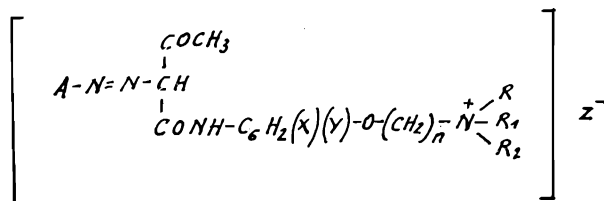
dy i 0,56 części węglanu sodowego podgrzewa się do temperatury 60°C i dodaje się w ciągu 30 minut 0,7 części siarczanu dwumetylowego. Następnie masę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 90°C miesza w tej temperaturze w ciągu 2 godzin, oziębia z kolei do temperatury 30°C, dodaje 25 części lodu i poddaje sprężaniu. Po zmieszaniu składnika biernego z czynnym, dodaje się powoli roztwór octanu sodowego do wartości pH 5—6 i miesza do zakończenia reakcji sprężania, która trwa około 2 godzin. Barwnik wytrąca się z roztworu przez wysolenie go mieszaniną chlorków sodowego i cynkowego. Osad barwnika sączy się i suszy w temperaturze 60°C. Otrzymany barwnik oczyszcza się przez rozpuszczenie go w gorącej wodzie, przesączenie z węglem aktywowanym i ponowne wydzielenie przez wysolenie chlorkiem sodowym. Barwi on włókno poliakrylonitrylowe na kolor żółty. Wybarwienia są odporne na światło, sublimację, gazy przemysłowe i zmiany wartości pH.

Zastrzeżenia patentowe

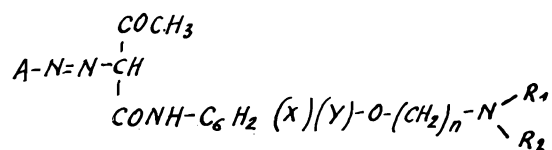
1. Sposób wytwarzania żółtych barwników azowych, ewentualnie czwartorzędowych, o ogólnym wzorze 2, w którym A oznacza dowolny rodnik aromatyczny lub heterocykliczny, nie zawierający wolnych grup karboksylowych ani sulfonowych, X i Y oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe, alkoksylowe lub atomy chlorowców, R₁ i R₂ oznaczają grupy alkilowe, hydroksyalkilowe, cyjanoalkilowe, acylooksyalkilowe, cykloalkilowe lub tworzą z atomem azotu układ heterocykliczny, przy czym wymienione grupy alkilowe, alkoksylowe, hydroksyalkilowe, cyjanoalkilowe, acylooksyalkilowe i cykloalkilowe zawierają 1 — 4 atomów węgla, a n oznacza liczbę całkowitą 1 — 4, **znamienny tym**, że dowolną zdwuazowaną aminę aromatyczną

lub heterocykliczną, nie zawierającą wolnych grup karboksylowych ani sulfonowych, sprzęga się ze związkiem o ogólnym wzorze 4, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, po czym otrzymany barwnik o ogólnym wzorze 2 ewentualnie przeprowadza się działaniem czynnika alkilującego o ogólnym wzorze RZ, w którym R oznacza grupę alkilową, a Z oznacza jednowartościowy anion taki, jak Cl⁻, CH₃COO⁻, CH₃SO₄⁻, CH₃C₆H₄SO₃⁻, korzystnie działaniem siarczanu dwumetylowego, chlorku etylowego lub benzeno- względnie toluenosulfonianu metylowego, w czwartorzędowy związek o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

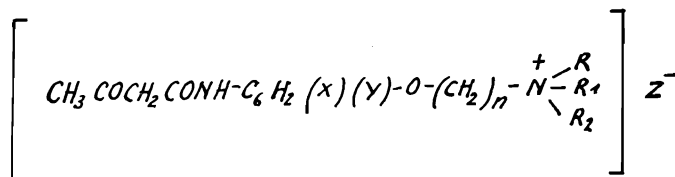
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwnik o ogólnym wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, alkuluje się w rozpuszczalnikach organicznych lub w wodzie, ewentualnie w obecności środków buforujących, korzystnie tlenku magnezowego albo węglanu wapniowego lub sodowego.
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że w przypadku wytwarzania czwartorzędowych związków o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, dowolną zdwuazowaną aminę aromatyczną lub heterocykliczną, nie zawierającą wolnych grup karboksylowych ani sulfonowych, sprzęga się ze związkiem o ogólnym wzorze 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, otrzymanym działaniem czynnika alkilującego o wzorze RZ, w którym R i Z mają wyżej podane znaczenie, na związek o ogólnym wzorze 4, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, w rozpuszczalnikach organicznych albo w wodzie, ewentualnie w obecności środków buforujących, korzystnie tlenku magnezowego, węglanu wapniowego lub węglanu sodowego.



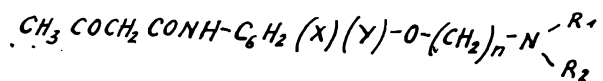
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4