



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

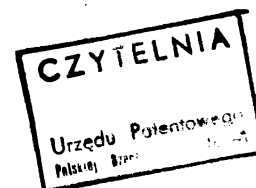
Int. Cl.³ C09B 29/00

Zgłoszono: 84 03 16 (P. 246703)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 01 30

Opis patentowy opublikowano: 1987 03 31



Twórcy wynalazku: Andrzej Gawłowski, Jan Kraska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy
Przemysłu Barwników „Organika”,
Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania nowych barwników azowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych barwników azowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę składnika czynnego pochodnego benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego takiego, jak pochodne tiazolu, benzotiazolu, benzoizotiazolu, imidazolu lub tiofenu, X oznacza grupę alkilową, benzylową, β -hydrokso-, β -cyjano-, β -chloro- albo β -bromoetylenową lub grupę ogólnym wzorze $(CH_2)_2OCOR$, CH_2COOR bądź $(CH_2)_2COOR$, w którym R oznacza grupę alkilową, Y oznacza grupę 3'-nitrową lub 3'-acetyloaminową bądź grupę 4'-nitrową, Z oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę alkilową lub alkoksyłową, a Q oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę hydroksoylową, alkilową, alkoksyłową lub acetyloaminową.

Sposobem według wynalazku sprzęga się zdwuazowaną aminę o ogólnym wzorze A-NH₂, w którym A ma wyżej podane znaczenie, ze składnikiem biernym pochodnym N-benzyloaniliny o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia. W przypadku uzyskania barwnika o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza grupę β -hydroksoetylenową, a pozostałe symbole mają podane wyżej znaczenia, poddaje się go ewentualnie reakcji acetylowania za pomocą bezwodnika lub chlorku kwasowego kwasu octowego.

W zależności od użytej do dwuazowania aminy oraz zastosowanych składników biernych otrzymuje się opisanym wyżej sposobem żółcienie, oranże, szkarłaty, czerwienie, borda, fiolety, błękity i turkusy barwiące włókna poliestrowe, poliamidowe i jedwab octanowy, przy czym uzyskane wybarwienia wykazują bardzo dobre odporności na światło i wybitne odporności mokre.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Do mieszaniny 100 części wody, 47,2 części 30% kwasu solnego i 50 części lodu dodaje się 19,1 części p-chloroaniliny i otrzymany roztwór dwuazuje za pomocą 10,5 części azotynu sodowego rozpuszczonego w 30 częściach wody. Otrzymany związek dwuazoniowy wlewa się do zawiesziny otrzymanej przez wylanie 1000 części wody i 500 części lodu roztworu 40,0 części N- β -cyjanoetylo-N-/3'-nitrobenzylo/-aniliny rozpuszczonej na gorąco w 300 częściach lodowego kwasu octowego. Reakcję sprzęgania prowadzi się w temperaturze 10-15°, utrzymując pH środowiska przez dodawanie 10% roztworu octanu sodowego w granicach 3-3,5. Reakcja sprzęgania trwa około 12 godzin. Po zakończeniu reakcji sprzęgania barwnik odsacza się i przemywa wodą,

a otrzymaną pastę poddaje w znany sposób standaryzacji. Po wysuszeniu otrzymuje się 270 części barwnika barwiącego włókna poliestrowe, poliamidowe lub jedwab octanowy na kolor żółty.

Sposobem opisanym w przykładzie I można otrzymać szereg barwników o ogólnym wzorze 1, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia. Dalsze kolejne przykłady wykonania wynalazku tym sposobem, na drodze sprzęgania zdwuazowanej aminy o ogólnym wzorze A-NH₂ ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 2 ilustruje tabela I.

Tabela I

| Przykład | Składnik czynny A-NH ₂ | Podstawniki w składniku biernym o ogólnym wzorze 2 | | | | | Barwa |
|----------|--------------------------------------|---|--------------------------|----------------------------|-------------------|----------------------|----------|
| | | X | Y | | Z | Q | |
| | | | po- ło- że- nie | rodzaj podstaw- nika | | | |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| II | 3-nitro- anilina | -CH ₃ | 4' | -NO ₂ | -H | -H | żółcień |
| III | 4-nitro- anilina | -C ₂ H ₄ CN | 3' | -NO ₂ | -H | -H | żółcień |
| IV | 4-nitro- anilina | -C ₂ H ₅ | 3' | -NO ₂ | -H | -H | oranż |
| V | 4-nitro- anilina | -C ₂ H ₅ | 3' | -NHCOCH ₃ | -H | -H | oranż |
| VI | 2-chloro- 4-nitro- anilina | -C ₂ H ₄ OH | 4' | -NO ₂ | -H | -H | szkarłat |
| VII | 2,5-dwu- chloro- anilina | -/CH ₂ / ₂ OCOCH ₃ | 3' | -NO ₂ | -H | -NHCOCH ₃ | czerwień |
| VIII | 1-nafty- loamina | -C ₂ H ₄ Cl | 3' | -NO ₂ | -Cl | -NHCOCH ₃ | fiolet |
| IX | 2-amino- 5-nitro- tiazol | -/CH ₂ / ₂ COOCH ₃ | 3' | -NO ₂ | -OCH ₃ | -NHCOCH ₃ | czerwień |
| X | 2-aminoben- zotiazol | -C ₂ H ₄ CN | 4' | -NO ₂ | -H | -CH ₃ | szkarłat |
| XI | 2-nitro-4- chloroanilina | -CH ₃ | 3' | -NO ₂ | -OH | -H | czerwień |
| XII | 2-chloro-4- nitroanilina | -C ₂ H ₄ Br | 3' | -NHCOCH ₃ | -H | -Cl | brunat |
| XIII | 2-chloro-4- nitroanilina | -CH ₂ COOCH ₃ | 3' | -NO ₂ | -CH ₃ | -CH ₃ | czerwień |
| XIV | 2-chloro-4- nitroanilina | -C ₂ H ₅ | 3' | -NO ₂ | -CH ₃ | -OCH ₃ | fiolet |
| XV | 2-chloro-4- nitroanilina | -C ₂ H ₅ | 3' | -NO ₂ | -OCH ₃ | -CH ₃ | czerwień |

Przykład XVI. Do 85 części kwasu siarkowego dodaje się 18,5 części 2,4-dwunitroaniliny. Następnie wlewa się do uzyskanej masy 77 części kwasu nitrozylosiarkowego, otrzymanego przez rozpuszczenie 7 części azotynu sodowego w 70 częściach kwasu siarkowego w temperaturze 70° i ochłodzenie do 20°. Otrzymany dwuazozwiązek 2,4-dwunitroaniliny wlewa się do zawiesiny 26,7 części N-β-cyanoetylo-N-/3'-nitrobenzylo/-aniliny przygotowany sposobem opisanym w przykładzie I. Reakcję sprzęgania prowadzi się w temperaturze 20–25° w ciągu 1 godziny. Po zakończeniu reakcji sprzęgania barwnik odsącza się i przemywa wodą, a otrzymaną pastę poddaje się w znany sposób standaryzacji. Po wysuszeniu otrzymuje się 150 części barwnika, barwiącego włókna poliestrowe, poliamidowe lub jedwab octanowy na kolor czerwony.

Sposobem opisanym w przykładzie XVI można otrzymać szereg barwników o ogólnym wzorze 1, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia. Dalsze kolejne przykłady wykonania wynalazku tym sposobem, na drodze sprzęgania zdwuazowanej aminy o ogólnym wzorze A-NH₂ ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 2, ilustruje tabela II.

Tabela II

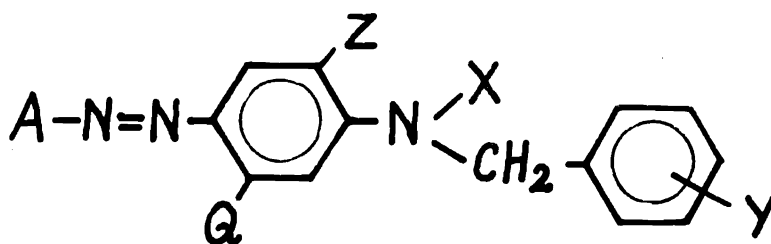
| Przykład | Składnik czynny A-NH ₂ | Podstawniki w składniku biernym o ogólnym wzorze 2 | | | | | Barwa |
|----------|--|---|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------|----------|
| | | X | Y | | Z | Q | |
| | | | po- ło- że- nie | rodzaj podstaw- nika | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| XVII | 2,6-dwu- chloro-4- nitroani- lina | -C ₂ H ₅ | 3' | -NO ₂ | -H | -H | brunat |
| XVIII | 2-cyano- 4-nitro- anilina | -C ₂ H ₄ CN | 4' | -NO ₂ | -H | -H | czerwień |
| XIX | 2,4-dwu- nitro-6- chloro- anilina | -/CH ₂ / ₂ OCOCH ₃ | 3' | -NHCOCH ₃ | -H | -H | czerwień |
| XX | 2,4-dwu- nitro-6- chloro- anilina | -C ₂ H ₅ | 4' | -NO ₂ | -H | -NHCOCH ₃ | fiolet |
| XXI | 2,4-dwu- nitro-6- chloro- anilina | -CH ₃ | 4' | -NO ₂ | -OC ₂ H ₅ | -NHCOCH ₃ | granat |
| XXII | 2-amino-5-ni- tro-2,1-ben- zoizotiazol | -C ₂ H ₄ OH | 3' | -NO ₂ | -H | -H | błękit |
| XXIII | 2-amino-5-ni- tro-2,1-ben- zoizotiazol | -CH ₃ | 3' | -NO ₂ | -OCH ₃ | -NHCOCH ₃ | turkus |
| XXIV | 2-amino-6-me- toksybenzo- tiazol | -C ₂ H ₅ | 3' | -NO ₂ | -OCH ₃ | -NHCOCH ₃ | rubin |
| XXV | 2-amino-3-ni- tro-5-metylo- sulfonylotio- fen | -CH ₂ C ₆ H ₅ | 3' | -NO ₂ | -H | -H | błękit |
| XXVI | 2-amino-3,5- dwunitrotio- fen | -C ₂ H ₄ CN | 3' | -NHCO CH ₃ | -H | -H | błękit |
| XXVII | 5-amino-4-ni- tro-1-metylo- imidazol | -C ₂ H ₄ CN | 3' | -NHCO CH ₃ | -OCH ₃ | -NHCOCH ₃ | fiolet |
| XXVIII | 5-amino-4-ni- tro-1-metylo- imidazol | -C ₂ H ₅ | 4' | -NO ₂ | -H | -H | czerwień |

Przykład XXIX. Barwnik otrzymany sposobem opisanym w przykładzie VI przed procesem standaryzacji suszy się, rozpuszcza w 500 częściach lodowatego kwasu octowego i w temperaturze 55–60° dodaje 25 części bezwodnika kwasu octowego, a następnie miesza w tej temperaturze 4 godziny. Po ochłodzeniu otrzymany barwnik odsącza się i jego pastę poddaje się w znany sposób procesowi standaryzacji. Po wysuszeniu otrzymuje się 300 części barwnika, barwiącego włókna poliestrowe, poliamidowe i jedwab octanowy na kolor oranżowy.

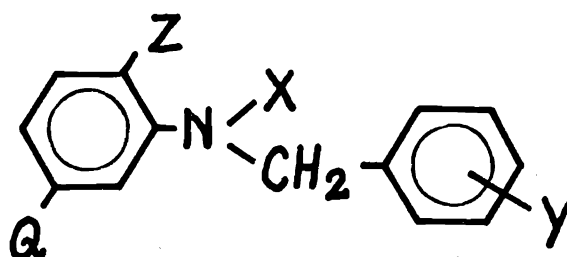
Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowych barwników azowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę składnika czynnego pochodnego benzenu, naftalenu lub związku heterocyklicznego takiego,

jak pochodne tiazolu, benzotiazolu, benzoizotiazolu, imidazolu lub tiofenu, X oznacza grupę alkilową, benzylową, β -hydrokso-, β -cyano-, β -chloro- albo β -bromoetylenową lub grupę o ogólnym wzorze $/CH_2/_2OCOR$, CH_2COOR bądź $/CH_2/_2COOR$, w którym R oznacza grupę alkilową, Y oznacza grupę 3'-nitrową lub 3'-acetyloaminową bądź grupę 4'-nitrową, Z oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę alkilową lub alkoksylową, Q oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę hydroksylową, alkilową, alkoksylową lub acetyloaminową, **znamienny tym**, że zdwuazowaną aminę o ogólnym wzorze A-NH₂, w którym A ma wyżej podane znaczenie, sprzęga się ze składnikiem biernym pochodnym N-benzyloaniliny o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, po czym w przypadku uzyskania barwnika o ogólnym wzorze 1, którym X oznacza grupę β -hydroksyetylenową, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się go ewentualnie reakcji acetylowania za pomocą bezwodnika lub chlorku kwasowego kwasu octowego.



wzór 1



wzór 2