

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

114209

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

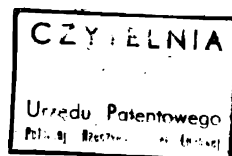
Zgłoszono: 01.06.78 (P. 207310)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.01.80

Opis patentowy opublikowano: 16.08.1982

Int. Cl.² C09B 62/08



Twórcy wynalazku: Czesław Sosnowski, Stanisław Wardyn, Jan Gmaj

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

Sposób otrzymywania nowych reaktywnych barwników azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych reaktywnych barwników azowych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, grupę metylową lub fenylową, ewentualnie podstawioną, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1—10 atomach węgla, a n oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2.

Istota wynalazku polega na wykorzystaniu jako związków wyjściowych w syntezie omawianych barwników nowych pochodnych dwuhydroksazopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym X ma wyżej podane znaczenia.

Sposobem według wynalazku poddaje się pochodną dwuhydroksazopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym X ma wyżej podane znaczenia, reakcji alkalicznej hydrolizy i bez wydzielania ze środowiska reakcji sprzęga otrzymanego produktu kondensacji dwuaminy pochodnej benzenu, zawierającej co najmniej jedną grupę sulfonową, z chlorkiem cyjanuru, a wytworzony barwnik dwuchlorotriazynowy o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się następnie procesowi kondensacji z fenolem o ogólnym wzorze $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{R}$, w którym R ma wyżej podane znaczenia.

Inny wariant sposobu według wynalazku polega na sprzęganiu zhydrolizowanej pochodnej dwu-

2

hydroksazopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym X ma określone wyżej znaczenia, ze związkiem dwuazowym monoacetylowanej dwuaminy pochodnej benzenu, zawierającej co najmniej jedną grupę sulfonową, zhydrolizowaniu grupy acetyloaminowej i kondensowaniu wytworzonego związku aminoazowego z chlorkiem cyjanuru, a następnie — poddaniu otrzymanego barwnika dwuchlorotriazynowego o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, reakcji kondensacji z fenolem o ogólnym wzorze $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{R}$, w którym R ma wyżej podane znaczenia.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki stanowią wartościowe zólczenie do barwienia i drukowania włókien i innych wyrobów włókiennych i poliamidowych. Wybarwienia charakteryzują się dużą żywością barwy oraz doskonałą odpornością na światło i czynniki mokre.

Jako sulfonowane dwuaminy stosuje się w sposobie według wynalazku do reakcji monokondensacji z chlorkiem cyjanuru np. kwas 1,3-dwuaminofenyleno-4-sulfonowy, kwas 1,4-dwuaminofenyleno-2-sulfonowy, kwas 2,4-dwuaminotolueno-5-sulfonowy, kwas 1,3-dwuaminofenyleno-4,6-dwusulfonowy oraz kwas 1,4-dwuaminofenyleno-2,5-dwusulfonowy.

Jako acetylodwuaminy stosuje się np. kwas 1-amino-3-acetyloaminofenyleno-4,6-dwusulfonowy,

kwasy 1-amino-4-acetyloaminofenyleno-2,5-dwusulfonowy, kwas 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy, kwas 1-amino-4-acetyloaminobenzeno-2-sulfonowy lub kwas 1-amino-3-acetyloamino-4-metylobenzeno-6-sulfonowy.

Składniki bierne mogą stanowić np. pochodne 1- β -hydroksyetylo/-2-hydroksy-4-x-5-karbonamidopirydonu-6 wytworzone na drodze alkalicznej hydrolizy niżej wymienionych pochodnych dwuhydroksazolopirydonu-6: 4,5-dwuhydroksazolo/2,3-a/-5-aminokarbonylopirydonu-6, 4,5-dwuhydroksazolo/2,3-a/-4-metylo- lub -fenylo-5-aminokarbonylopirydonu-6, 4,5-dwuhydroksazolo/2,3-a/-4/-4'-metylofenylo/-5-aminokarbonylopirydonu-6, 4,5-dwuhydroksazolo/2,3-a/-4/-4'-chloro lub nitrofenylo/-5-aminokarbonylopirydonu-6.

Fenole o ogólnym wzorze $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{R}$, stosowane do kondensacji z barwnikami dwuchlorotriazynowymi o ogólnym wzorze 2, używa się najczęściej w postaci roztworów wodnych lub rozpuszczalnikowo-wodnych jako soli sodowych, potasowych lub litowych. Jako przykłady tych fenoli można wymienić fenol, o-, m- lub p-krezol, mieszaninę izomerycznych krezoli — tzw. trójkrezol, p-chlorofenol, m- lub p-metoksyfenol, p-etoksyfenol, o-etylofenol, p-propylofenol, p-izopropylofenol, II-rzędowy p-butylofenol, III-rzędowy p-butylofenol, p- i o-n-butylofenole, p-oktylofenol, p-amtylofenol, III-rzędowy p-amtylofenol lub p-nonylofenol itp.

Sposób według wynalazku ilustrują, nie ograniczając jego zakresu, niżej podane przykłady, w których części oznaczają części wagowe, a stopnie temperatury podano w skali Celsjusza.

Przykład I. Do 200 części wody i 4 części wodorotlenku sodowego dodaje się 13,4 części kwasu 1,3-dwuaminofenyleno-4,6-dwusulfonowego i miesza do rozpuszczenia. Otrzymany roztwór dodaje się szybko do zawiesiny 9,25 części chlorku cyjanuru w 100 częściach wody, 100 częściach lodu, 0,1 części Nektalu BX i miesza całość w ciągu 1—2 godzin w temperaturze 0—5°, utrzymując wartość pH środowiska w granicach około 4—5.

Po zakończeniu pierwszorzędowej kondensacji dodaje się do wytworzonej masy 12,5 części 30% kwasu solnego i 25 części objętościowych 2n roztworu azotynu sodowego.

Oddzielnie miesza się 9,7 części 4,5-dwuhydroksazolo/2,3-a/-4-metylo-5-aminokarbonylopirydonu-6 z 200 częściami wody zawierającej 4 części wodorotlenku sodowego i ogrzewa całość w temperaturze 50—55° w czasie 3—4 godzin.

Do otrzymanego roztworu 1- β -hydroksyetylo/-2-hydroksy-4-metylo-5-aminokarbonylopirydonu-6, ochłodzonego do temperatury 5°, wprowadza się następnie wytworzony opisanym wyżej sposobem związek dwuazoniowy. Reakcję sprzęgania prowadzi się w temperaturze 0—5° przy wartości pH około 7. Wytworzony barwnik wysala się chlorkiem sodowym i odsacza. Otrzymaną pastę barwnika zawiesza się w 500 częściach wody i prowadzi proces kondensacji w temperaturze około 30°, wkraplając acetonowo-wodny roztwór 8,6 części III-rzędowego p-butylofenolanu sodowego.

Po zakończeniu reakcji kondensacji wysala się produkt chlorkiem potasowym, odsacza i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany barwnik daje na włóknie poliamidowym i wełnie głębokie żółte wybarwienia o odcieniu zielonym o doskonałych odpornościach na światło i czynniki mokre.

Przykład II. 9,4 Części kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego rozpuszcza się w 100 częściach wody i 2 częściach wodorotlenku sodowego. Otrzymany roztwór o wartości pH = 7 dodaje się do zawiesiny 9,25 części chlorku cyjanuru w 100 częściach wody i 100 częściach lodu. Reagenty miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 0—5°. Następnie mieszaninę doprowadza się przy pomocy 10% wodnego roztworu węgla sodowego do wartości pH = 6. Po zakończeniu pierwszorzędowej kondensacji dodaje się do masy reakcyjnej 25 części objętościowych 2n wodnego roztworu azotynu sodowego i 12,5 części 10n kwasu solnego.

Otrzymany związek dwuazoniowy dodaje się do roztworu 1- β -hydroksyetylo/-5-aminokarbonylo-4-metylo-2-hydroksypirydonu-6, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I. Sprzęganie prowadzi się w temperaturze 0—5°, utrzymując przez stopniowe wkraplanie do masy reakcyjnej 10% roztworu węgla sodowego wartość pH = 7. Po zakończeniu sprzęgania produkt wysala się chlorkiem sodowym i odsacza. Pastę otrzymanego barwnika zawiesza się w 500 częściach wody, ogrzewa do temperatury 35—40° i wkrapla do wytworzonej masy roztwór 4,7 części fenolu w 100 częściach wody i 2 częściach wodorotlenku sodowego.

Proces kondensacji prowadzi się w temperaturze 35—40° w ciągu 3—4 godzin, utrzymując wartość pH przez stopniowe wkraplanie 1n roztworu wodnego wodorotlenku sodowego w granicach 8—8,5. Po zakończeniu procesu wysala się produkt chlorkiem sodowym, odsacza i suszy. Wytworzony barwnik barwi włókna poliamidowe, wełnę i jedwab naturalny na kolor żółty z zielonym odcieniem.

Przykład III. Do roztworu barwnika dwuchlorotriazynowego o temperaturze 35°, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie II, dodaje się 4,7 części fenolu, ewentualnie rozpuszczonego w 15 częściach metanolu i miesza w temperaturze 35—40°, utrzymując wartość pH przez stopniowe wkraplanie do masy reakcyjnej 10% roztworu węgla sodowego w granicach 8—8,5.

Po stwierdzeniu drogą chromatograficzną, że proces kondensacji został zakończony, wysala się produkt chlorkiem sodowym, odsacza i suszy. Otrzymuje się barwnik identyczny z barwnikiem opisanym wyżej jako produkt sposobu postępowania podanego w przykładzie II.

Dalsze przykłady wytwarzania barwników sposobem według wynalazku podano w tablicy 1. Synteza barwników zilustrowanych za pomocą tablicy 1 polega na kondensacji chlorku cyjanuru z dwuaminą podaną w kolumnie 2, zdwuazowaniu otrzymanych produktów monokondensacji, sprzęganiu związków dwuazoniowych ze składnikami

Tablica 1

Przykład	Dwuamina	Dwuhydrooksazolopirydon-6	Fenol
1	2	3	4
IV	kwask 1,3-fenilenodwuamino-4-sulfonowy	4,5-dwuhydrooksazolo-/2,3-a/-4-metylo-5-aminokarbonylopirydon-6	o-krezol
V	"	"	p-krezol
VI	"	"	m-krezol
VII	"	"	trójkrezol
VIII	"	"	p-n-butylofenol
IX	"	"	III-rzędowy p-butylofenol
X	"	"	III-rzędowy o-butylofenol
XI	"	"	p-chlorofenol
XII	"	"	p-anizol
XIII	"	"	p-fenetol
XIV	"	"	p-izoamylofenol
XV	"	"	p-oktylofenol
XVI	"	"	p-nonylofenol
XVII	kwask 1,3-fenilenodwuamino-4,6-dwusulfonowy	"	"
XVIII	"	"	fenol
XIX	"	"	p-krezol
XX	"	"	p-anizol
XXI	"	"	p-chlorofenol
XXII	"	"	p-n-butylofenol
XXIII	"	"	p-oktylofenol
XXIV	"	"	p-izopropylofenol
XXV	"	"	p-amylofenol
XXVI	"	"	trójkrezol
XXVII	"	"	p-bromofenol
XXVIII	kwask 1,3-fenilenodwuamino-4-sulfonowy	4,5-dwuhydrooksazolo-/2,3-a/-4-fenilo-5-aminokarbonylopirydon-6	fenol
XXIX	"	"	p-butylofenol
XXX	"	"	III-rzędowy o-butylofenol
XXXI	"	"	II-rzędowy p-butylofenol
XXXII	"	"	II-rzędowy p-butylofenol
XXXIII	"	4,5-dwuhydrooksazolo-/2,3-a/-5-aminokarbonylopirydon-6	fenol
XXXIV	"	"	o-krezol
XXXV	kwask 1,3-fenilenodwuamino-4,6-dwusulfonowy	"	"
XXXVI	"	"	fenol
XXXVII	"	"	III-rzędowy p-butylofenol
XXXVIII	"	4,5-dwuhydrooksazolo-/2,3-a/-4-fenilo-5-aminokarbonylopirydon-6	"
XXXIX	"	"	fenol
XL	"	"	o-krezol
XLI	kwask 1,4-fenilenodwuamino-2-sulfonowy	"	"
XLII	"	"	fenol
XLIII	"	"	III-rzędowy p-butylofenol

1	2	3	4
XLIV	kw. 1,4-fenilenodwuamino- -2-sulfonowy	4,5-dwuhydrooksazolo-/2,3-a/- -4-fenilo-5-aminokarbony- lopirydon-6	p-oktylofenol
XLV	"	4,5-dwuhydrooksazolo-/2,3-a/- -4-metylo-5-aminokarbony- lopirydon-6	"
XLVI	"	"	fenol
XLVII	"	"	trójkrezol
XLVIII	"	"	p-butylofenol
XLIX	"	"	o-krezol
L	"	"	o-anizol
LI	kw. 1,4-dwuaminofenyleno- -2,5-dwusulfonowy	"	fenol
LII	"	"	o-krezol
LIII	"	"	p-butylofenol
LIV	"	"	III-rzędowy p-butylo- fenol
LV	"	"	p-izopropylfenol
LVI	"	"	p-krezol
LVII	"	"	p-krezol
LVIII	"	4,5-dwuhydrooksazolo-/2,3-a/- -4-fenilo-5-aminokarbonylo- pirydon-6	fenol
LIX	"	"	o-krezol
LX	kw. 2,4-dwuaminotolueno- -5-sulfonowy	"	"
LXI	"	"	fenol
LXII	"	"	p-butylofenol
LXIII	"	4,5-dwuhydrooksazolo-/2,3-a/- -4-metylo-5-aminokarbony- lopirydon-6	"
LXIV	"	"	fenol
LXV	"	"	o-krezol
LXVI	"	"	p-anizol
LXVII	"	"	p-fenetol
LXVIII	"	"	p-chlorofenol
LXIX	"	"	III-rzędowy p-butylo- fenol
LXX	"	"	p-izopropylfenol
LXXI	"	"	p-β-hydroksyetyloksy- fenol
LXXII	"	"	p-oktylofenol

biernymi otrzymanymi przez alkaliczną hydrolizę dwuhydrooksazolopirydonów-6 podanych w kolumnie 3 i kondensacji otrzymanego barwnika dwuchlorotriazynowego z fenolami podanymi w kolumnie 4.

Wytworzone barwniki barwią włókna poliamidowe albo wełnę lub mieszaniny tych włókien z włóknem celulozowym na kolor żółty z odcieniem zielonym.

Przykład LXXIII. 15,5 części kwasu 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-4,6-dwusulfonowego rozpuszcza się w 180 częściach wody i 3 częściach węgla sodowego.

Następnie dodaje się do otrzymanego roztworu 70 części lodu, 16 części 30% kwasu solnego i dwuazuje, wkraplając 12,5 części objętościowych 4n roztworu azotynu sodowego.

Uzyskaną zawiesinę związku dwuazowego wpro-

wadza się do roztworu 1-β-hydroksyetylo-/4-metylo-5-aminokarbonylo-2-hydroksypirydonu-6 otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I.

Sprzęganie prowadzi się w temperaturze 0—5°, utrzymując wartość pH środowiska reakcji przez stopniowe wkraplanie do masy reakcyjnej 10% roztworu węgla sodowego w granicach 7—7,5. Po zakończeniu sprzęgania barwnik wydziela się przez wysalanie chlorkiem sodowym i odsacza. Pastę barwnika przemycia się 10% roztworem chlorku sodowego i dokładnie odciska. Następnie pastę zawiesza się w 250 częściach wody, wkrapla do wytworzonej zawiesiny 35 części stężonego kwasu siarkowego i ogrzewa całość w temperaturze 90—95° do całkowitej hydrolizy grupy acetyloaminowej.

Mieszaninę oziębia się do temperatury 10°, odsacza związek aminoazowy i przemycia solanką.

Otrzymaną pastę barwnika aminoazowego rozpuszcza się w 500 częściach wody, zobojętnia 10% roztworem węglanu sodowego i wkrapla do zawiesiny 9,25 części chlorku cyjanuru w 50 częściach wody, 100 częściach lodu i 0,05 częściach środka pomocniczego, np. Neku BX. Proces kondensacji prowadzi się w temperaturze 0—5° przy pH 6—7 aż do całkowitego przereagowania grupy aminowej związku azowego. Otrzymany roztwór, zawierający barwnik dwuchlorotriazynowy, klaruje się z węglanem aktywnym i wysala chlorkiem sodowym.

Wytrącony osad barwnika odsącza się i ponownie zawiesza w 500 częściach wody. Następnie dodaje się do uzyskanej zawiesiny 4,7 części fenolu, podgrzewa do temperatury 30—40° i prowadzi proces kondensacji w tej temperaturze przy wartości pH mieszaniny reakcyjnej w granicach 8—8,5, utrzymywanej przez wkraplanie 10% wodnego roztworu węglanu sodowego.

Po stwierdzeniu drogą chromatograficzną, że proces kondensacji został zakończony, wysala się

produkt chlorkiem potasowym, odsącza i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się barwnik o budowie podanej w przykładzie XVIII, barwiący włókna poliamidowe i wełnę na kolor żółty o odcieniu zielonym.

Dalsze przykłady wytwarzania barwników sposobem według wynalazku podano w tablicy 2. Synteza barwników zilustrowanych za pomocą tablicy 2 polega na dwuazowaniu monoacetylowych pochodnych dwuamin wymienionych w kolumnie 2, sprzęganiu uzyskanych związków dwuazoniowych z produktami alkalicznej hydrolizy pochodnych dwuhydrooksazolopirydonu podanych w kolumnie 3, hydrolizie otrzymanych związków azowych i kolejnej kondensacji wytworzonych produktów z chlorkiem cyjanuru i fenolami wymienionymi w kolumnie 4.

Otrzymane barwniki barwią włókna wełniane, poliamidowe i celulozowe oraz ich mieszanki na kolor żółty o szerokiej gamie odcieni, głównie o odcieniu zielonym.

Tablica 2

Przykład	Acetylodwuamina	Dwuhydrooksazolopirydon-6	Fenol
1	2	3	4
LXXIV	kw. 1-amino-5-acetyloaminobenzenu-2-sulfonowy	4,5-dwuhydrooksazolo-/2,3-a/-4-metylo-5-aminokarbonylopirydon-6	p-krezol
LXXV	"	"	o-krezol
LXXVI	"	"	p-butylofenol
LXXVII	"	"	III-rzędowy p-butylofenol
LXXVIII	"	"	p-oktylofenol
LXXIX	"	"	p-nonylofenol
LXXX	"	"	p-decylobutan
LXXXI	"	"	p-chlorofenol
LXXXII	kw. 1-amino-5-acetyloaminobenzenu-2,4-dwusulfonowy	"	fenol
LXXXIII	"	"	o-krezol
LXXXIV	"	"	III-rzędowy p-butylofenol
LXXXV	kw. 1-amino-4-acetyloaminobenzenu-2,5-dwusulfonowy	"	"
LXXXVI	"	"	fenol
LXXXVII	"	4,5-dwuhydrooksazolo-/2,3-a/-4-fenylo-5-aminokarbonylopirydon-6	"
LXXXVIII	"	"	p-krezol
LXXXIX	"	"	o-krezol
XC	"	"	p-butylofenol
XCI	"	4,5-dwuhydrooksazolo-/2,3-a/-4-/4'-metylofenylo/-5-aminokarbonylopirydon-6	"
XCII	"	"	fenol
XCIII	"	"	o-krezol
XCIV	kw. 1-amino-5-acetyloaminobenzenu-2,4-dwusulfonowy	"	fenol
XCV	"	"	p-butylofenol

1	2	3	4
XCVI	kwas 1-amino-5-acetyloaminobenzeno-2-sulfonowy	4,5-dwuhydrooksazolo-/2,3-a/-4-/4'-nitrofenylo/-5-amino-karbonylopirydon-6	p-butylofenol
XCVII	"	"	fenol
XCVIII	"	"	p-krezol
XCIX	"	"	p-fenetol
C	"	"	p-chlorofenol

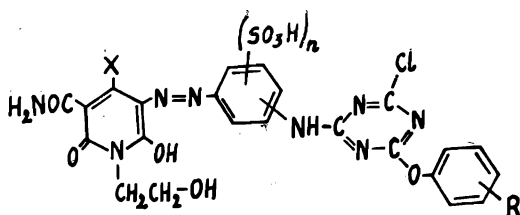
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych reaktywnych barwników azowych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, grupę metylową lub fenyłową, ewentualnie podstawioną, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1—10 atomach węgla, a n oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, **znamienny tym**, że pochodną dwuhydrooksazolopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym X ma wyżej podane znaczenia, poddaje się reakcji alkalicznej hydrolizy i sprzęga otrzymany produkt hydrolizy ze zdwuazowanym produktem kondensacji dwuaminy pochodnej benzeny, zawierającej co najmniej jedną grupę sulfonową, z chlorkiem cyjanuru, a wytworzony barwnik dwuchlorotriazynowy o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się procesowi kondensacji z fenolem o ogólnym wzorze $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{R}$, w którym R ma wyżej podane znaczenia.

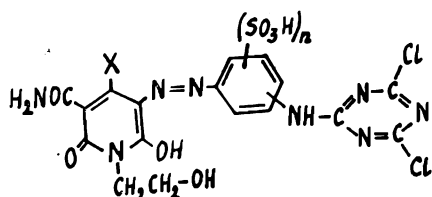
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkt hydrolizy związku o ogólnym wzorze 3 stosuje się do reakcji sprzęgania w masie po reakcji hydrolizy.

3. Sposób otrzymywania nowych reaktywnych barwników azowych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, grupę metylową lub fenyłową, ewentualnie podstawioną, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1—10 atomach węgla, a n oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, **znamienny tym**, że pochodną dwuhydrooksazolopirydonu-6 o ogólnym wzorze 3, w którym X ma wyżej podane znaczenia, poddaje się reakcji alkalicznej hydrolizy i sprzęga otrzymany produkt hydrolizy ze zdwuazowaną monoacetylowaną dwuaminą pochodną benzeny, zawierającą co najmniej jedną grupę sulfonową, po czym hydrolizuje się grupę acetyloaminową i kondensuje wytworzony związek aminoazowy z chlorkiem cyjanuru i poddaje otrzymany barwnik dwuchlorotriazynowy o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, reakcji kondensacji z fenolem o ogólnym wzorze $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{R}$, w którym R ma wyżej podane znaczenia.

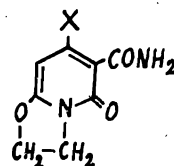
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że produkt hydrolizy związku o ogólnym wzorze 3 stosuje się do reakcji sprzęgania w masie po reakcji hydrolizy.



wzór 1



wzór 2



wzór 3