

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22a,29/06

Zgłoszono: 31.I.1967 (P 118 782)

Pierwszeństwo: 03.II.1966 dla zastrz. 1—5
09.XII.1966 dla zastrz. 6 i 7
Szwajcaria

MKP C09b 29/06

Opublikowano: 30.IV.1973

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników
azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników azowych.

Stwierdzono, że otrzymuje się wartościowe nierozpuszczalne w wodzie barwniki azowe, wolne od kwaśnych grup, powodujących rozpuszczalność w wodzie, w szczególności sulfonowych i karboksylowych, o wzorze 1, w którym A oznacza resztę składnika dwuazowego, B oznacza resztę benzenową lub naftalenową, w której grupa aminowa i azowa są w stosunku do siebie w położeniu para, R₁ oznacza resztę alkilową, która posiada inne podstawniki niż grupa hydroksylowa i alkoksylowa, a R₂ oznacza grupę metylenową, która jest związana z resztą pirydynową, jeśli podda się sprzężaniu dwuazową aminę z aminą o wzorze 2, w którym B oznacza resztę benzenową lub naftalenową, które w położeniu para do grupy aminowej zawierają wymieniały atom wodoru.

Jako składnik dwuazowy stosuje się korzystnie aminobenzeny, w szczególności o wzorze 3, w którym X oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę cyjanową, karbalkoksylową, alkilosulfonylową, fenylazową lub nitrową, Y oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę nitrową, alkilową, alkoksylową, trójfluorometylową, karbalkoksylową, lub cyjanową, a Z oznacza atom wodoru lub chlorowca, przy czym przynajmniej jedna z reszt X₁ i Y oznacza grupę nitrową, karbalkoksylową, cyjanową, alkilosulfonylową lub fenylazową.

2

Przykładowo można wymienić następujące aminy: 1-amino-4-chlorobenzen, 1-amino-4-bromobenzen, 1-amino-4-metylobenzen, 1-amino-4-nitrobenzen, 2-amino-4-metylo-5-nitrotiazol, 2-amino-4-metylotiazol, 2-amino-4-fenylotiazol, 2-amino-4-(4'-chloro/-fenylotiazol, 2-amino-4(4'-nitro/-fenylotiazol, 2-aminobenzotiazol, 2-amino-6-metylobenzotiazol, 2-aminobenzotiazol, 2-amino-6-metoksybenzotiazol, 2-amino-6-chlorobenzotiazol, 2-amino-6-nitrobenzotiazol, dalej 2-amino-1, 3, 4-tiadiazol, 2-amino-1, 3, 5-tiadiazol, 2-amino-1, 3, 5-tiadiazol, 2-amino-4-fenyl-1, 3, 5-tiadiazol.

Jako składniki bierne stosuje się korzystnie związki o wzorze 4, w którym V oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową lub acyloaminową. W oznacza atom wodoru, grupę alkilową, lub alkoksylową, R₃ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, X oznacza grupę cyjanową, karbalkoksylową, acyloksylową, acylową lub fenylową i w którym pierścień pirydynowy połączony jest korzystnie w pozycji 3 z grupą alkilową i m oznacza liczbę 1—4.

Szczególnie przydatne są składniki bierne o wzorze 5, w którym X, V, W oraz R₃ mają wyżej podane znaczenie. Jako przykłady można wymienić: N-cyjanoetylo-N-α-pirydyłometyloanilina, N-cyjanoetylo-N-γ-pirydyłometyloanilina, N-cyjanoetylo-N-5'-metylo-2'-pirydyłometyloanilina, N-cyjanoetylo-N-α-pirydyłometylo-3-metylo-anilina, N-cyjanoetylo-N-α-pirydyłometylo-3-chloroanilina, N-cyjanoetylo-N-α-pirydyłometylo-3-metylo-5-metoksyanilina, N-

-cyjanoetylo-N- α -pirydylo-metylo-3-acetamino-5-metoksy-anilina.

Dwuazowanie wymienionych składników czynnych można przeprowadzić znanymi sposobami, np. za pomocą kwasu mineralnego, w szczególności kwasu solnego, i azotynu sodu. Sprzęganie można przeprowadzić również znanym sposobem, np. w środowisku kwaśnym do alkalicznego, ewentualnie w obecności octanu sodu lub innych substancji buforowych przyspieszających szybkość sprzęgania, lub katalizatorów, jak np. pirydyna lub jej sole.

Po zakończeniu sprzęgania otrzymane barwniki można wydzielić z mieszaniny poreakcyjnej, np. przez odsączenie, ponieważ są one praktycznie nierozpuszczalne w wodzie. Można również stosować zamiast pojedynczych składników czynnych mieszaninę dwu lub wielu składników czynnych według wynalazku, a zamiast pojedynczego składnika biernego mieszaninę dwu lub więcej składników biernych według wynalazku.

Według odmiany sposobu postępowania otrzymuje się nowe barwniki przez traktowanie środkami acylującymi nierozpuszczalnego barwnika azowego o wzorze 6, w którym A, B oraz R₂ mają wyżej podane znaczenie, R₄ oznacza grupę hydroksyalkilową, a w szczególności barwnika o wzorze 7, w którym X₁, Y, Z, W, R₃ mają wyżej podane znaczenie. Jako środek acylujący można stosować halogenki lub bezwodniki niższych alifatycznych kwasów karboksylowych. Przykładowo można wymienić kwas octowy, propionowy lub masłowy. Acylowanie prowadzi się celowo na gorąco w obecności rozpuszczalnika organicznego.

Nowe barwniki monoazowe nadają się doskonale do barwienia i druku syntetycznych włókien, np. z octanu celulozy, a w szczególności aromatycznych poliestrów, na kolor pomarańczowy do czerwonego, o doskonałej odporności na światło i sublimację.

Nieoczekiwanie otrzymuje się na włóknach poliakrylonitrylowych wybarwienia silne i odporne na światło.

W następującym przykładzie części oznaczają części wagowe o ile nie podano inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład. 3,5 części azotynu sodu rozpuszczono w 68 częściach jednowodnianu kwasu siarkowego, wprowadzono do tego 6,15 części 1-amino-2-cyjano-4-nitrobenzenu i dobrze wymieszano. Po pewnym czasie mieszaninę wylano na 300 części lodowatej wody. Otrzymany roztwór dwuazoniowy wprowadzono w temperaturze 0–5° do roztworu 23,7 części N-cyjanoetylo-N-(2-pirydylo)-metyloaniliny w kwasie solnym. Mieszaninę sprzęgającą zobojętniono roztworem octanu sodu do obojętnej reakcji wobec czerwieni Kongo. Po zakończonym sprzęganiu całkowicie wytrącony barwnik wydzielono, jeszcze raz mieszano z wodą, zalkalizowano wobec lakmusa roztworem węglanu sodu i odsączono. Otrzymany barwnik barwi włókna poliestrowe, poliakrylonitrylowe, octanowe i trójoctanowe na kolory fioletowe o doskonałych właściwościach.

N-cyjanoetylo-N-(2-pirydylo)-metyloanilinę otrzymuje się przez reakcję N-cyjanoetyloaniliny z 2-chloropikoliną.

W tablicy podano szereg dalszych barwników, które można przeprowadzić w wartościowe preparaty i które można otrzymać według tego przykładu przez dwuazowanie podanych w kolumnie I składników czynnych i sprzęganie z podanymi w kolumnie II składnikami biernymi. Kolumna III podaje odcienie kolorów, na które te barwniki barwią włókna poliestrowe.

Tablica

15		I	II	III
	1	Wzór 8	Wzór 9	fioletowy
20	2	Wzór 8	Wzór 10	fioletowy
	3	Wzór 11	Wzór 10	czerwony
	4	Wzór 11	Wzór 9	czerwony
	5	Wzór 11	Wzór 12	czerwony
25	6	Wzór 13	Wzór 12	pomarańczowy
	7	Wzór 13	Wzór 9	pomarańczowy
30	8	Wzór 13	Wzór 10	pomarańczowy
	9	Wzór 14	Wzór 12	fioletowy
	10	Wzór 14	Wzór 9	fioletowy
	11	Wzór 14	Wzór 15	fioletowy
35				

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników azowych o wzorze 1, w którym A oznacza resztę składnika czynnego, B oznacza resztę benzenową lub naftalenową, w której grupa aminowa i azowa są w stosunku do siebie w położeniu para, R₁ oznacza resztę alkilową podstawioną podstawnikami innymi niż grupa hydroksylowa i alkoksylowa, a R₂ oznacza grupę metylenową związaną z resztą pirydynową, **znamienny tym**, że zdwuazowaną aminę sprzęga się z aminą o wzorze 2, w którym B oznacza resztę benzenową lub naftalenową, która w położeniu para do grupy aminowej zawiera wymienny atom wodoru, a R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik czynny stosuje się aminobenzen.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako składnik czynny stosuje się aminę o wzorze 3, w którym X₁ oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę cyjanową, karbalkoksylową, alkilosulfonylową, fenyloazową lub nitrową, Y oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę nitrową, alkilową, alkoksylową, trójfluorometylową, karbalkoksylową lub cyjanową, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca, przy czym co najmniej jedna z reszt X₁ i Y oznacza

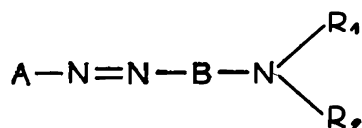
grupę nitrową, karbalkoksylową, cyjanową, alkilo-sulfonylową lub fenyloazową.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako składnik czynny stosuje się aminę heterocykliczną.

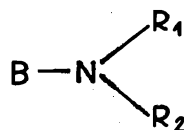
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako składnik bierny stosuje się aminę o wzorze 5, w którym X oznacza grupę karbalkoksylową, acyloksylową, fenyłową lub w szczególności cyjanową, V oznacza atom wodoru lub chlorowca, gru-

pę alkilową, alkoksylową lub acyloaminową, W oznacza atom wodoru, grupę alkilową, lub alkoksylową i R₃ oznacza atom wodoru albo grupę alkilową, i w którym pierścień pirydynowy korzystnie jest połączony w pozycji 3 z grupą alkilenową.

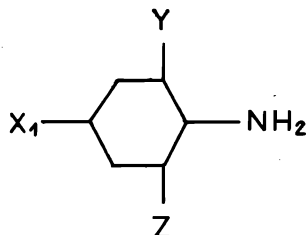
6. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że nierozpuszczalny w wodzie barwnik azowy o wzorze 6, w którym A, B i R₂ mają wyżej podane znaczenie i R₄ oznacza grupę hydroksyalkilową, traktuje się środkami acylującymi.



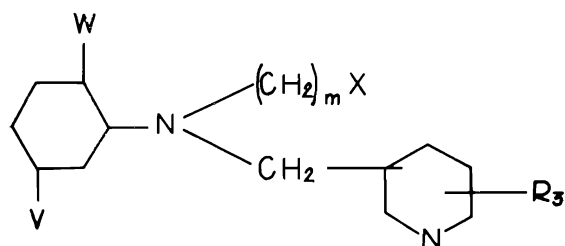
WZÓR 1



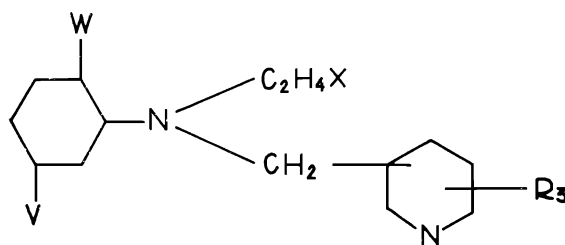
WZÓR 2



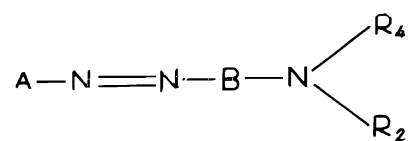
WZÓR 3



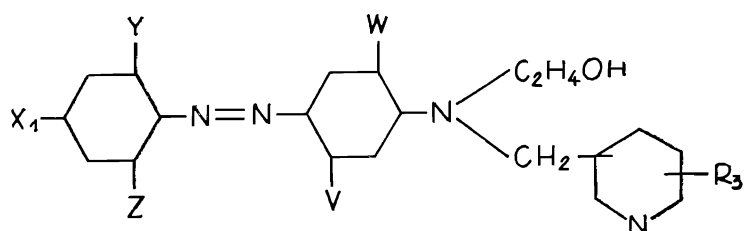
WZÓR 4



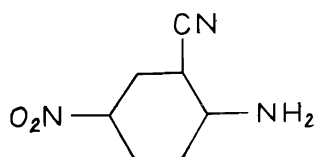
WZÓR 5



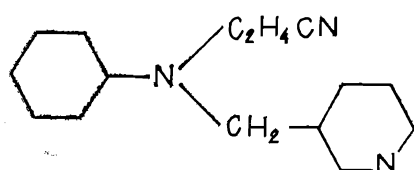
WZÓR 6



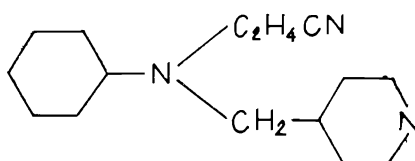
WZÓR 7



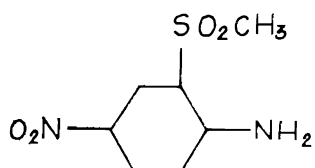
WZÓR 8



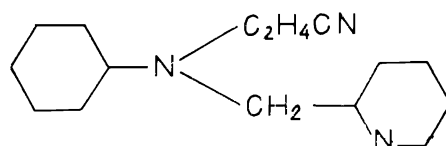
WZÓR 9



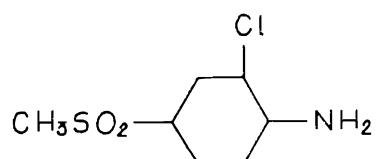
WZÓR 10



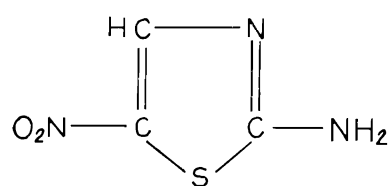
WZÓR 11



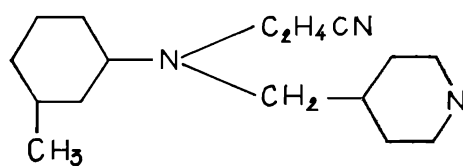
WZÓR 12



WZÓR 13



WZÓR 14



WZÓR 15