



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 15.III.1966 (113 514)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25. IX. 1968

Kl. 22 a, # 29/08

MKP C 09 b 29/08

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jerzy Lenartowicz, Halina Ścibisz, Lech Wojciechowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania barwników azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników azowych do barwienia włókien syntetycznych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę aminy aromatycznej lub heterocyklicznej, nie zawierającej grup powodujących rozpuszczalność w wodzie, R₁ oznacza atom wodoru, grupę alkilową, hydroksyalkilową lub acylooksyalkilową, R₃ oznacza grupę alkilową lub acylową, R₄ oznacza atom wodoru, grupę alkoksylową lub hydroksylową, przy czym rodniki R₁, R₃ i R₄ zawierają w częściach alkilowych 1—5 atomów węgla, a n oznacza liczbę całkowitą 1—12.

Barwniki te otrzymuje się sposobem według wynalazku przez poddanie związków o ogólnym wzorze 2, w którym R₁, R₃ i R₄ mają wyżej podane znaczenia, a R₂ oznacza grupę cyjanoalkilową, zawierającą w części alkilowej 1—12 atomów węgla, kolejno reakcją hydrolizy grupy cyjanoalkilowej, a następnie sprzęgania ze zdwuazowaną aminą aromatyczną lub heterocykliczną, nie zawierającą grup, powodujących rozpuszczalność w wodzie. Reakcję hydrolizy prowadzi się w stężonym lub rozcieńczonym kwasie siarkowym, najkorzystniej w temperaturze 30—40°C względnie w wodnym lub alkoholowym roztworze wodorotlenku sodowego lub potasowego, przy czym grupa cyjanoalkilowa, występująca jako rodnik R₂ ulega hydrolizie do grupy karbamiloalkilowej. W wyniku reakcji hydrolizy otrzymuje się jako produkt przejściowy

2

związek o ogólnym wzorze 3, w którym R₁, R₃, R₄ i n mają wyżej podane znaczenia. Związek o wzorze 3 poddaje się następnie reakcji sprzęgania ze zdwuazowaną aminą aromatyczną lub heterocykliczną, nie zawierającą grup, powodujących rozpuszczalność w wodzie, przy czym otrzymuje się barwnik o ogólnym wzorze 1, w którym A, R₁, R₃, R₄ i n mają wyżej podane znaczenia.

W przypadku, gdy rodnik R₁ we wzorze 3 oznacza grupę hydroksyalkilową, można związek o wzorze 3 poddać przed reakcją sprzęgania reakcji estryfikacji za pomocą np. bezwodnika octowego.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że barwniki o ogólnym wzorze 1, w którym A, R₁, R₃, R₄ i n mają wyżej podane znaczenia, otrzymuje się przez poddanie związków o ogólnym wzorze 2, w którym R₁, R₂, R₃ i R₄ mają wyżej podane znaczenia, najpierw reakcji sprzęgania ze zdwuazowaną aminą aromatyczną lub heterocykliczną, nie zawierającą grup, powodujących rozpuszczalność w wodzie, a następnie reakcji hydrolizy grupy cyjanoalkilowej, najkorzystniej w stężonym lub rozcieńczonym kwasie siarkowym w temperaturze 30—40°C. W wyniku reakcji sprzęgania otrzymuje się jako produkt przejściowy związek o ogólnym wzorze 4, w którym A, R₁, R₂, R₃ i R₄ mają wyżej podane znaczenia. Związek o wzorze 4 poddaje się następnie reakcji hydrolizy, przy czym otrzymuje się barwnik o ogólnym wzorze 1,

w którym A, R₁, R₃, R₄ i n mają wyżej podane znaczenia.

W przypadku, gdy rodnik R₁ w otrzymanym związku o wzorze 1 oznacza grupę hydroksyalkilową, można związek o wzorze 1 poddać reakcji estryfikacji za pomocą np. bezwonika octowego.

Hydroliza grupy cyjanowej do karbamylowej powoduje zawsze pogłębienie barwy w stosunku do barwnika wyjściowego, zawierającego grupę cyanoalkilową. Estryfikacja grupy hydroksyalkilowej powoduje natomiast przesunięcie barwy w odwrotnym kierunku, w wyniku czego otrzymuje się barwnik o odcieniu zbliżonym do odcienia barwnika wyjściowego, to znaczy do odcienia barwnika, zawierającego niehydrolizowaną grupę cyanoalkilową.

Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku barwią włókna syntetyczne na żywe i czyste odcienie. Wybarwienia wykazują dobre trwałości ogólne. Barwniki te można stosować do barwienia włókien poliestrowych, poliamidowych i poliuretanowych.

Przykład I. 20 g N-β-cyanoetylo-N'-acetylo-m-fenilenodwuaminy dodaje się do 45 g 88% kwasu siarkowego, utrzymując temperaturę około 20°C. Następnie podgrzewa się do temperatury 30–35°C i miesza w ciągu 1–2 godzin. Otrzymany czerwono-brunatny roztwór wlewa się do 700 g wody z lodem tak, aby uniknąć podwyższenia temperatury powyżej 20°C, po czym miesza się w ciągu 15 minut, dodaje około 50 g lodu i zadaje powoli 30% roztworem węglanu sodowego do uzyskania wartości pH 7,5 – 8. Mieszanie prowadzi się do momentu przejścia powstałego początkowo żółto-szarego, bezpostaciowego osadu w formę krystaliczną. Następnie sączy się i przemywa trzykrotnie niewielką ilością wody. Dobrze odcisniętą pastę rozpuszcza się w 2 litrach wody, dodaje około 100 g lodu i rozpoczyna sprzęganie. Przygotowany znany sposobem wodny roztwór zdwuazowanej 2-chloro-4-nitroaniliny dodaje się powoli do otrzymanej jak wyżej zawiesiny komponentu biernego, utrzymując temperaturę 0–5°C i unikając nadmiaru dodawanego związku dwuazowego. Dodawanie związku dwuazowego przerywa się, gdy wystąpi niewielki, utrzymujący się dłużej niż 15 minut nadmiar komponentu czynnego. Następnie miesza się w ciągu 2–3 godzin i sączy. Otrzymuje się barwnik, barwiący włókna syntetyczne na kołof czerwony. Wybarwienia wykazują dobre trwałości ogólne.

Przykład II. 20 g N-β-cyanoetylo-N'-acetylo-m-fenilenodwuaminy rozpuszcza się w 2 litrach wody. Następnie dodaje się 500 g lodu i prowadzi sprzęganie, dolewając powoli roztwór zdwuazowanej znany sposobem 2,6-dwuchloro-4-nitroaniliny. Dodawanie związku dwuazowego przerywa się z chwilą stwierdzenia, że w środowisku reakcji pozostaje już tylko niewielki nadmiar składnika biernego. Otrzymany barwnik odsąca się, przemywa 3 litrami wody i suszy pastę w temperaturze 50–60°C. Następnie rozdrabnia się wysuszony barwnik i dodaje w ciągu 20 minut, przy ciągłym mieszaniu, do 40 g stężonego kwasu siarkowego, po czym miesza się w temperaturze 22–25°C w ciągu

1 godziny. Następnie roztwór wlewa się do 1 litra wody z lodem, miesza w ciągu 15 minut i sączy. Pastę przemywa się trzykrotnie, używając do każdego przemywania po 40 mililitrów wody. Otrzymuje się barwnik w kolorze bordo, wykazujący na włóknach poliestrowych dobre trwałości ogólne.

Przykład III. Do 40 g 85% kwasu siarkowego dodaje się 23 g 2-N-β-cyanoetyloamino-4-acetyloaminoanizolu, utrzymując temperaturę 15–20°C. Następnie miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 1–2 godzin i wlewa do 2 litrów wody z lodem, po czym miesza się w ciągu dalszych 20 minut, dodaje 400 g lodu i dolewa powoli przygotowany znany sposobem roztwór zdwuazowanej 6-bromo-2,4-dwunitroaniliny. Sprzęganie kończy się z chwilą stwierdzenia, że w środowisku reakcji pozostaje już tylko niewielki nadmiar komponentu biernego. Następnie miesza się jeszcze w ciągu 20–40 minut, sączy i przemywa trzykrotnie, używając do każdego przemywania po 50 ml wody. Otrzymuje się granatowy barwnik, wykazujący bardzo dobre trwałości ogólne na włóknach poliestrowym i poliamidowym.

Przykład IV. 25 g N-cyanoetylo-N-etanol-N'-acetylo-m-fenilenodwuaminy rozpuszcza się w 100 ml wody. Otrzymany roztwór dodaje się w ciągu 30 minut do roztworu 8 g ługu sodowego w 70 ml wody w temperaturze 50°C. Następnie miesza się w ciągu 40 minut, chłodzi do temperatury 15°C i sączy. Pastę suszy się w 50°C i po wysuszeniu dodaje do 40 ml kwasu octowego lodowatego. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się 10–15 g bezwodnego octanu sodu, podgrzewa do temperatury 50°C i prowadzi estryfikację, dodając w ciągu 4–6 godzin w temperaturze 60–70°C 30 g bezwodnika kwasu octowego. Produkt estryfikowania wlewa się do 1,5 litra wody z lodem i sprzęga, dodając roztwór zdwuazowanej 6-bromo-2,4-dwunitroaniliny. Otrzymuje się czerwony granat o dobrych trwałościach ogólnych na włóknach poliestrowym i poliamidowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników azowych nierozpuszczalnych w wodzie do barwienia włókien syntetycznych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę aminy aromatycznej lub heterocyklicznej, nie zawierającej grup, powodujących rozpuszczalność w wodzie, R₁ oznacza atom wodoru, grupę alkilową, hydroksyalkilową lub acylooksyalkilową, R₃ oznacza grupę alkilową lub acylową, R₄ oznacza atom wodoru, grupę alkoksylową lub hydroksylową, przy czym rodniki R₁, R₃ i R₄ zawierają w częściach alkilowych 1–5 atomów węgla, a n oznacza liczbę całkowitą 1–12, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R₁, R₃ i R₄ posiadają wyżej podane znaczenia, a R₂ oznacza grupę cyanoalkilową, zawierającą w części alkilowej 1–12 atomów węgla, poddaje się reakcji hydrolizy w stężonym lub rozcieńczonym kwasie siarkowym względnie w wodnym lub alkoholowym roztworze wodorotlenku sodowego

- lub potasowego, a następnie otrzymany produkt przejściowy o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 , R_3 , R_4 i n mają wyżej podane znaczenia, poddaje się reakcji sprzęgania ze zdwuazowaną aminą aromatyczną lub heterocykliczną, nie zawierającą grup, powodujących rozpuszczalność w wodzie, przy czym w przypadku, gdy R_1 we wzorze 3 oznacza grupę hydroksyalkilową, związek przejściowy o wzorze 3 ewentualnie estryfikuje się przed reakcją sprzęgania za pomocą środka estryfikującego, takiego, jak bezwodnik octowy.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenia,

poddaje się reakcji sprzęgania ze zdwuazowaną aminą aromatyczną lub heterocykliczną, nie zawierającą grup, powodujących rozpuszczalność w wodzie, a następnie otrzymany produkt przejściowy o ogólnym wzorze 4, w którym A , R_1 , R_2 , R_3 , i R_4 mają wyżej podane znaczenia, poddaje się reakcji hydrolizy, korzystnie w stężonym lub rozcieńczonym kwasie siarkowym, po czym otrzymany barwnik o ogólnym wzorze 1, w którym A , R_1 , R_3 , R_4 i n mają wyżej podane znaczenia, w przypadku, gdy R_1 oznacza grupę hydroksyalkilową ewentualnie estryfikuje się za pomocą środka estryfikującego takiego, jak bezwodnik octowy.

