

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65251

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22 a, 43/00

Zgłoszono: 09.I.1968 (P 124 598)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 09 b. 43/00

Opublikowano: 20.IV.1972

UKD

Twórca wynalazku: Jan Gmaj

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie barwników azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych, rozpuszczalnych w wodzie barwników azowych, zawierających ugrupowanie β -karbamyluetylowe, połączone z cząsteczką barwnika za pośrednictwem grupy aminowej.

Barwniki azowe, których sposób wytwarzania jest przedmiotem wynalazku, są związkami o wzorze ogólnym 2, w którym X oznacza atom wodoru, grupę alkilową, alkoksylową, nitrową, alkilodisulfonową, sulfamylową lub acetyloaminową, Y oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksylową, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca względnie grupę alkilową lub alkoksylową, R oznacza grupę alkilową lub aryloalkilową, R¹ oznacza atom wodoru, grupę alkilową, hydroksyalkilową, acyloksyalkilową, β -chloroetylową, β -hydroksy- γ -chloropropylową, fenyłową, benzylową lub β -karbamyluetylową, a A oznacza jednowartościowy anion, jak Cl⁻, CH₃COO⁻, CH₃SO₄⁻ itp.

Znane są barwniki diazapolimetinowe, otrzymywane na drodze utleniającego sprzęgania zdwuazowanych 2-aminotiazoli lub 2-aminobenzotiazoli z aminami lub enaminami, których grupa aminowa połączona jest poprzez resztę alkilową z grupą -N(R₁R₂), w której R₁ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, a R₂ oznacza atom wodoru, resztę alkilową, aryloalkilową lub aryłową, przy czym reszty alkilowe R₁ i R₂ mogą być połączone z sobą bezpośrednio lub poprzez heteroatom. Otrzymane produkty sprzęgania poddaje się następnie

2

działaniu środka alkilującego. Wśród omówionych wyżej barwników nie spotyka się barwników, zawierających grupę β -karbamyluetylową, podstawioną przy atomie azotu grupy aminowej składnika biernego.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się barwniki o wzorze ogólnym 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, przez działanie środkami alkilującymi o wzorze ogólnym RA, w którym R i A mają wyżej podane znaczenie, na związki o wzorze ogólnym 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Alkilowanie związków o wzorze 1 prowadzi się w środowisku bezwodnym w obojętnym rozpuszczalniku organicznym typu węglowodoru, jak benzen, toluen lub ksylen, ewentualnie typu chlorowcowęglowodoru, jak czterochlorek węgla, czterochloroetan, dwuchloroetan, chlorobenzen lub o-dwuchlorobenzen, ewentualnie typu nitrowęglowodoru, jak nitrometan lub nitrobenzen. Reakcję prowadzi się w obecności środków buforujących, jak tlenek magnezowy, węglan sodowy lub wapienowy itp. Jako środki alkilujące stosuje się chlorek, bromek lub jodek metylu względnie etylu, chlorek benzylu, ester metylowy kwasu chlorooctowego lub benzenosulfonowego, ester metylowy lub etylowy kwasu p-toluenosulfonowego, siarczany dwumetylu lub dwuetylu itp.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki o wzorze ogólnym 2 zawierają jako anion

najkorzystniej rodnik silnego kwasu, np. kwasu siarkowego lub jego półestru lub kwasu arylosulfonowego albo jon chlorowca. Wymienione aniony można zastąpić anionami innych kwasów, np. kwasu fosforowego, mrówkowego, octowego, chlo-rooctowego, mlekowego, winowego itp. Barwniki te można stosować również w postaci soli podwójnych, np. z halogenkami pierwiastków drugiej grupy układu okresowego, najkorzystniej z chlorkiem cynku lub kadmu.

Omawiane barwniki mogą być stosowane do barwienia i drukowania włókien poliakrylonitrylowych na kolory błękitne. Odnaczają się średnią szybkością barwienia, co pozwala na osiągnięcie równomiernych wybarwień, szczególnie w mieszkach z innymi barwnikami. Uzyskane wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi odpornościami na światło, pranie i termostabilizację.

Wynalazek ilustruje, nie ograniczając zakresu jego stosowania, następujący przykład, w którym części oznaczają części wagowe:

Przykład. Do 3,6 części stężonego kwasu siarkowego wprowadza się 0,36 części suchego azotynu sodowego, po czym całość podgrzewa się, mieszając, do 80° i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 0,5 godziny, a następnie oziębia do -10°. Otrzymany kwas nitrozylosiarkowy dodaje się do ochłodzonego do temperatury -5° roztworu 1 części 6-etoksy-2-aminobenzotiazolu w 4 częściach 80%-owego kwasu siarkowego i miesza w ciągu około 2 godzin. Wytworzony w ten sposób związek dwuazowy wprowadza się w ciągu 1—2 godzin do roztworu 1,1 części N,β-hydroksyetylo-N,β'-karbamyletyloaniliny w 2,2 częściach kwasu octowego, 25 częściach wody i 25 częściach lodu. Po zakończeniu reakcji sprzęgania dodaje się roztwór 7 części octanu sodowego w 15 częściach wody i miesza w ciągu 3—4 godzin. Wytrącony osad barwnika sącza się, przemywa wodą i suszy w temperaturze 60°. 21 części otrzymanego suchego barwnika rozpuszcza się w 135 częściach chlوروبenzenu, dodaje 2,5 części tlenku magnezowego, podgrzewa do temperatury 80° i wprowadza w ciągu 1—2 godzin roztwór 19,5 części siarczanu dwumetylowego w 21 częściach suchego chlوروبenzenu. Po dodaniu siarczanu dwumetylu masę reakcyjną podgrzewa się do 100° i miesza w tej temperaturze w ciągu 3—4 godzin. Następnie chłodzi się całość do temperatury pokojowej i odsącza wytrącony osad barwnika.

Otrzymany osad rozpuszcza się w 400 częściach wody o temperaturze 60—80°, klaruje z węglem aktywnym i wytrąca barwnik z roztworu przez wysolenie chlorkiem sodowym i cynkowym. Osad barwnika odsącza się i suszy w temperaturze 60°. Otrzymany w ten sposób barwnik barwi włókno poliakrylonitrylowe na kolor błękitny. Wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi odpornościami na światło, pranie i sublimację.

Przez sprzęganie zdwuazowanych 2-aminobenzotiazoli lub 6-metoksy-, 6-etoksy-, 6-nitro-, 6-alkilosulfonylo-, 6-sulfamyle- lub 6-acetyloamino-2-aminobenzotiazoli z N-etylo-N,β-karbamyletylo-m-toluidyną, N,β-karbamyletylo-3-chloroaniliną, N,β-hydroksyetylo-N,β'-karbamyletyloaniliną, N,β'-chloroetylo-N,β'-karbamyletyloaniliną, N,N,β,β'-dwukarbamyletyloaniliną, N,β-karbamyletylo-2-metoksyniliną, N-etylo-N,β-karbamyletylo-2-metoksy-5-metyloaniliną, N,β-karbamyletylo-2,5-dwumetoksyaniliną, N-benzyle-N,β-karbamyletyloaniliną, N-fenyle-N,β-karbamyletyloaniliną, N,β-karbamyletylo-2-metyloaniliną lub N,β-hydroksy-γ-chloropropyle-N,β'-karbamyletyloaniliną i alkilowanie powstałych barwników otrzymuje się związki rozpuszczalne w wodzie, barwiące włókna poliakrylonitrylowe na kolory błękitne o bardzo dobrych odpornościach wybarwień.

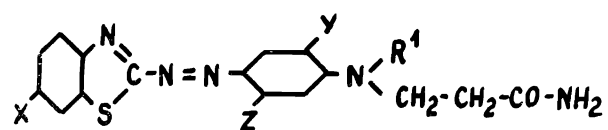
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie barwników azowych do barwienia włókien poliakrylonitrylowych o wzorze ogólnym 2, w którym X oznacza atom wodoru, grupę alkilową, alkoksylową, nitrową, alkilosulfonylową, sulfamylewą lub acetyloaminową, Y oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub alkoksylową, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca względnie grupę alkilową lub alkoksylową, R oznacza grupę alkilową lub aryloalkilową, R¹ oznacza atom wodoru, grupę alkilową, hydroksyalkilową, acyloalkilową, β-chloroetylową, β-hydroksy-γ-chloropropylową, fenylową, benzylową lub β-karbamyletylową, a A oznacza jednowartościowy anion, jak Cl⁻, CH₃COO⁻, CH₃SO₄⁻ itp., **znamienny tym**, że działa się środkami alkilującymi o wzorze ogólnym RA, w którym R i A mają wyżej podane znaczenie, na związki o wzorze ogólnym 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

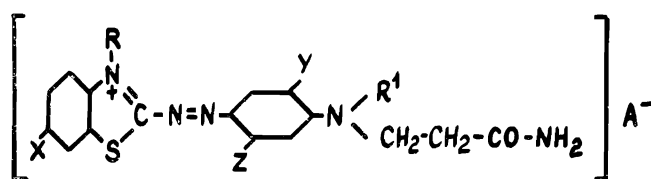
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środki alkilujące stosuje się chlorek, bromek lub jodek metylu względnie etylu, chlorek benzylu, ester metylowy kwasu chlorooctowego lub benzenosulfonowego, ester metylowy lub etylowy kwasu p-toluenosulfonowego, siarczan dwumetylu lub dwuetylu itp.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że reakcję alkilowania związku o wzorze 1 prowadzi się w środowisku bezwodnym w obojętnym rozpuszczalniku organicznym typu węglowodoru, jak benzen, toluen lub ksylen, ewentualnie typu chlوروبcowęgłowodoru, jak czterochlorek węgla, czterochloroetan, dwuchloroetan, chlوروبenzen lub o-dwuchlorobenzen, ewentualnie typu nitrowęgłowodoru, jak nitrometan lub nitrobenzen.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że reakcję alkilowania prowadzi się w obecności środków buforujących, jak tlenek magnezowy, węglan sodowy lub wapniowy itp.



Wzór 1



Wzór 2