

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101901

Patent dodatkowy
do patentu _____

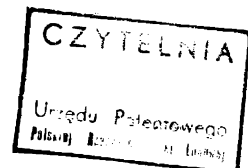
Zgłoszono: 29.03.76 (P. 188341)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.10.77

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

Int. Cl² . C07C 103/44
C07C 89/02



Twórcy wynalazku: Bożena Peł, Marian Ignatowicz, Stanisław Prus,
Sylwester Przybył, Urszula Górnik

Uprawniony z patentu: Zakłady Przemysłu Barwników „Boruta”,
Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania półproduktów do barwników dyspersyjnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania półproduktów do barwników dyspersyjnych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza grupę metoksyłową lub etoksyłową, a Y oznacza rodnik metylowy lub etylowy. Związki te służą do otrzymywania barwników zawieszinowych o odcieniach od szkarłatów do granatów.

Sposobem znanym z brytyjskiego opisu patentowego nr 761792, opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 2771466 oraz opisu patentowego RFN nr 1109287 otrzymuje się te półprodukty przez ogrzewanie 2-metoksy- lub 2-etoksy-5-acetyloaminoaniliny z tlenkiem etylenu pod ciśnieniem. Z uwagi na konieczność stosowania ciśnienia jest to zatem sposób uciążliwy.

Według polskiego opisu patentowego nr 57537 otrzymuje się 2-N,N-dwuetanoloamino-4-acetyloaminoanizol przez etanolowanie 4-acetyloaminoanizolu za pomocą etylenochlorohydryny i stężonego roztworu ługu sodowego w temperaturze 70–100°C.

Za pomocą znanych sposobów otrzymuje się związki o wzorze 1 w postaci olejów, przy czym 2-N,N-dwuetanoloamino-4-acetyloaminoanizol uzyskiwany sposobem opisanym w polskim opisie patentowym nr 57537, zawiera znaczne ilości powstałego ubocznie produktu reakcji monoetanolowania, który nie wchodzi w reakcję sprzęgania w procesie wytwarzania barwników a okładując kryształy tworzonych w następnej kolejności barwników — utrudnia ich standaryzowanie i stosowanie w procesach barwienia. Otrzymywanie omawianych związków w postaci oleistej pociąga za sobą poza tym konieczność natychmiastowego stosowania ich do dalszych syntez. Ponadto podczas barwienia barwnikami otrzymywanymi z oleistych komponentów biernych zachodzi ujemne zjawisko odfiltrowywania się barwników na włóknie. Podczas reakcji amin z etylenochlorohydryną i ługiem sodowym powstaje wybuchowy tlenek etylenu w ilościach tym większych, im większy stosuje się w reakcji nadmiar etylenochlorohydryny.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że prowadzenie reakcji związków o ogólnym wzorze 2, w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie z etylenochlorohydryną i ługiem sodowym w środowisku wodno-glikolowym prowadzi do uzyskania krystalicznych produktów o wysokiej jakości. 2-N,N-dwuetanoloamino-4-acetyloaminoanizol w postaci kryształów otrzymano po raz pierwszy według wynalazku. Znanymi dotychczas metodami uzyskiwano ten produkt w postaci oleju.

Sposobem według wynalazku prowadzi się reakcję związków o wzorze 2, w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie z etylenochlorohydryną i wodorotlenkiem sodowym, przebiegającą w temperaturze poniżej 100°C – w środowisku wodno-glikolowym, stosując na 1 mol związku o wzorze 2 0,9–2,8 mola glikolu etylenowego i 2–2,28 mola etylenochlorohydryny. Otrzymuje się z wydajnością 85–95% krystaliczne związki o ogólnym wzorze 1, w którym symbole X i Y mają wyżej podane znaczenie. Związki te odznaczają się wyrażną temperaturą topnienia i nie zawierają więcej niż 1,5% ubocznych produktów reakcji monoetanoloowania. Produkty te można przechowywać bez obawy rozkładu. Barwniki wytwarzane z otrzymanych sposobem według wynalazku krystalicznych komponentów biernych są znacznie czystsze niż barwniki uzyskiwane z pochodnych oleistych.

Barwniki otrzymane z półproduktów według wynalazku wykazują większą podatność na rozdrabnianie, dają termicznie trwalsze dyspersje w procesach aplikacji, szczególnie korzystne w metodach barwienia luźnych włókien syntetycznych, a także nie wykazują ujemnego zjawiska odfiltrowywania się na włóknie. Prowadzenie sposobem według wynalazku reakcji etanolowania związków o wzorze 2, w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie w środowisku wodno-glikolowym pozwala również na zmniejszenie w stosunku do znanego sposobu, ilości stosowanej toksycznej etylenochlorohydryny, której nadmiar w środowisku reakcji zawierającym ług sodowy może stać się przyczyną wybuchu powstającego tlenu etylenu.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a temperaturę podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 77,8 części etylenochlorohydryny, 195,6 części 37,5% wodnego roztworu glikolu etylenowego i 82,3 części 2-amino-4-acetyloaminofenetolu powoli ogrzewa się do temperatury 80° podczas ciągłego mieszania. W ciągu 30 minut miesza się jeszcze i wkrapla w temp. $80\text{--}81^{\circ}$ pod powierzchnią cieczy w czasie 8 godz. 128,6 części 30% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Po wkropleniu masę reakcyjną miesza się w temp. 80° w ciągu 30 min., po czym powoli chłodzi się do temp. 25° . Wydzielony produkt odsącza się i suszy. Otrzymuje się 120 części 2-N,N-dwuetanoloamino-4-acetyloaminofenetolu w postaci krystalicznego proszku barwy beżowej o temperaturze topnienia $122^{\circ}\text{--}123^{\circ}$, zawierającego najwyżej 1,2% produktu monoetanoloowania.

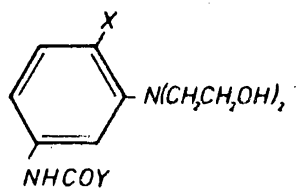
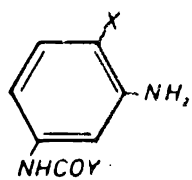
Przykład II. 44,5 części etylenochlorohydryny w postaci 43% wodnego azeotropu, 31 części glikolu etylenowego, 13,5 części wody i 45 części 2-amino-4-acetyloaminoanizolu, mieszając ogrzewa się powoli do temperatury 80° , po czym utrzymuje się mieszanie w ciągu 30 minut. Następnie wkrapla się w temp. $80\text{--}82^{\circ}$ pod powierzchnię cieczy w czasie 6 godzin 73,6 części 30% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Po wkropleniu miesza się masę reakcyjną w temp. $80\text{--}82^{\circ}$ w ciągu 30 min. i dodaje 1 część 20% wodnego roztworu produktu addycji tlenu etylenu i alkoholu cetylowego oraz miesza jeszcze w ciągu 30 min. i powoli chłodzi do temp. 25° , miesza w tej temperaturze w czasie 6 godzin. Wykryształizowany produkt filtruje się i suszy. Otrzymuje się 76 części 2-N,N-dwuetanoloamino-4-acetyloaminoanizolu w postaci krystalicznego proszku barwy szarobeżowej o temperaturze topnienia $117\text{--}119^{\circ}\text{C}$ zawierającego najwyżej 1,5% produktu monoetanoloowania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania półproduktów do barwników dyspersyjnych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza grupę metoksyłową lub etoksyłową, a Y oznacza rodnik metylowy lub etylowy przez reakcję eterów alifatyczno-aromatycznych, pochodnych N-monoacylowanej m-fenylenodwuaminy o ogólnym wzorze 2, w którym symbole X i Y mają wyżej podane znaczenie z etylenochlorohydryną i wodnym roztworem wodorotlenku sodowego w temperaturze poniżej 100°C , z n a m i e n n y t y m, że reakcję prowadzi się w środowisku wodno-glikolowym.

2. Sposób według zastrz. 1; z n a m i e n n y t y m, że na 1 mol związku o ogólnym wzorze 2, w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie stosuje się 0,9–2,8 mola glikolu etylenowego.

3. Sposób według zastrz. 1; z n a m i e n n y t y m, że na 1 mol związku o ogólnym wzorze 2, w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie stosuje się 2–2,28 mola etylenochlorohydryny.

WZOR 1.WZOR 2.