

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY **65218**

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.I.1968 (P 124 597)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.VI.1972

Kl. 22 a, 27/04

MKP C 09 b 27/04



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 -karbamioetylowe, połączone z cząsteczką barwnika za pośrednictwem grupy aminowej.

Barwniki azowe, których sposób wytwarzania jest przedmiotem wynalazku, są związkami o wzorze ogólnym 3, w którym X oznacza atom wodoru, grupę alkilową, alkoksylową, nitrową, alkilosulfonylową, 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, acylooksyalkilową, β -chloroetylową, β -hydroksy- γ -chloropropylową, fenyłową, benzyłową lub β -karbamioetylową, 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, alkilowanych w położeniu 3, 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. Wśród omówionych wyżej znanych

2

barwników nie spotyka się barwników, zawierających grupę β -karbamioetylową, podstawioną przy atomie azotu grupy aminowej składnika biernego.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się barwniki o wzorze ogólnym 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, przez utleniające sprzęganie związków typu hydrazonów o wzorze ogólnym 1, w którym X i R mają wyżej podane znaczenia, ze związkami o wzorze ogólnym 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia.

Reakcję utleniającego sprzęgania prowadzi się w obecności kwasów organicznych, jak kwas octowy lub w obecności kwasów nieorganicznych, jak kwas solny lub siarkowy, w środowisku wodnym lub rozpuszczalnikowo-wodnym, ewentualnie w obecności środków buforujących, jak octan sodowy. Jako środki utleniające stosuje się nadtlenek wodoru, chlorek lub siarczan żelazowy, żelazocyjanek potasowy, tlenek ołowiowy lub manganowy, nadborany itp.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki o wzorze ogólnym 3 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, chlorooctowego, mlekowego, winowego itp. Barwniki te można stosować również w postaci soli podwójnych, np. z halogenkami pierwiastków drugiej grupy układu okre-

sowego, najkorzystniej z chlorkiem cynku lub kadmu.

Omawiane barwniki mogą być stosowane do barwienia i drukowania włókien poliakrylonitrylowych na kolory błękitne. Oznaczają się średnią szybkością barwienia, co pozwala na osiąganie równomy-

nych wybarwień, szczególnie w mieszankach 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. Roztwór 18 części 3-metylobenzotiazolo-2-hydrazonu w 500 częściach wody i 12,5 częściach 30%-owego kwasu solnego miesza się w temperaturze pokojowej z zawiesiną 20 części N-etylo-N,β-karbamyloetyloaniliny w 250 częściach wody i wprowadza jednocześnie w ciągu 1—2 godzin roztwór 54 części chlorku żelazowego w 300 częściach wody i roztwór 60 części octanu sodowego w 250 częściach wody. Po zlaniu roztworów miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu około 2 godzin, podgrzewa do 50—60°C, klaruje z węglem aktywnym i wytrąca barwnik z roztworu przez wysolenie chlorkiem sodowym i cynkowym. Wytrącony osad barwnika sączy się i suszy w temperaturze 60°C. Otrzymany w ten sposób barwnik barwi włókno poliakrylonitrylowe na kolor czerwona-wobłękitny. Wybarwienia odznaczają się czystością odcienia, dobrą odpornością na światło oraz bardzo dobrymi odpornościami na pranie i sublimację.

Przez utleniające sprzęganie 6-metoksy-, 6-metylo-, 6-nitro-, 6-metylosulfonylo-, 6-sulfamilo- lub 6-acetyloamino-3-metylobenzotiazolo-2-hydrazonu z N-etylo-N,β-karbamyloetylo-m-toluidyną, N,β-hydroksyetylo-N,β'-karbamyloetyloaniliną, N,β-chloroetylo-N,β'-karbamyloetyloaniliną, N,N-β,β'-dwukarbamyłodwuetyloaniliną, N-etylo-N,β-karbamyloetylo-2-metoksy-3-metyloaniliną, 2-metylo-N,β-karbamyloetyloaniliną, 5-metoksy-N,β-karbamyloetyloaniliną, 2-metoksy-N,β-karbamyloetyloaniliną, N,β-acetylooksyetylo-N,β'-karbamyloetyloaniliną, N,β-

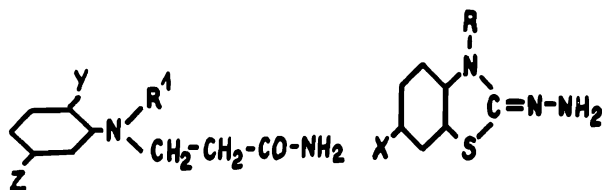
-hydroksy-γ-chloropropilo-N,β'-karbamyloetyloaniliną, N-fenilo-N,β-karbamyloetyloaniliną lub N-benzylo-N,β-karbamyloetyloaniliną, prowadzone w podanych wyżej warunkach, otrzymuje się rozpuszczalne w wodzie barwniki azowe, barwiące włókno poliakrylonitrylowe na kolory błękitne o bardzo dobrych odpornościach na światło, pranie i termostabilizację.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie barwników azowych do barwienia włókien poliakrylonitrylowych o wzorze ogólnym 3, w którym X oznacza atom wodoru, grupę alkilową, alkoksylową, nitrową, alkilosulfonylową, 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, acylooksyalkilową, β-chloroetylową, β-hydroksy-γ-chloropropylową, fenylową, benzylową lub β-karbamyloetylową, a A oznacza jednowartościowy anion kwasu organicznego lub nieorganicznego, **znamienny tym**, że poddaje się utleniającemu sprzęganiu związki typu hydrazonów o wzorze ogólnym 1, w którym X i R mają wyżej podane znaczenia, ze związkami o wzorze ogólnym 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, w obecności kwasów organicznych, jak kwas octowy lub kwasów nieorganicznych, jak kwas solny lub siarkowy.

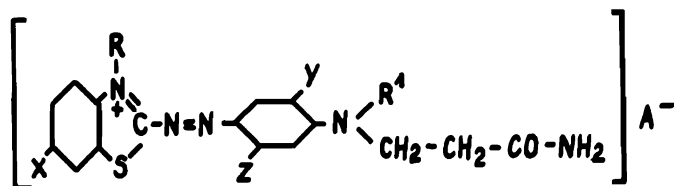
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środki utleniające stosuje się nadtlenek wodoru, chlorek lub siarczan żelazowy, żelazocyjanek potasowy, tlenek ołowiowy lub manganowy, nadborany itp.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że reakcję utleniającego sprzęgania prowadzi się w środowisku wodnym lub rozpuszczalnikowo-wodnym, ewentualnie w obecności środków buforujących, jak octan sodowy.



Wzór 2

Wzór 1



Wzór 3