



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.09.78 (P. 209406)

Pierwszeństwo: 27.10.77 Wielka Brytania

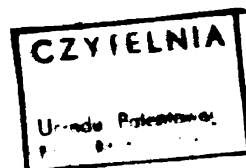
Zgłoszenie ogłoszono: 27.08.79

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1982

Int. Cl²

C07F 9/38

C09B 31/00



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania nowych związków aminoazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych związków aminoazowych zawierających grupę kwasu fosfonowego i co najmniej jedną grupę kwasu sulfonowego.

Związki aminoazowe, wytwarzane sposobem według wynalazku, w postaci wolnego kwasu określają wzór 1, w którym n oznacza O lub 1, Z oznacza H, CH₃, OCH₃, SO₃H lub COOH, Y oznacza H, CH₃, C₂H₅ lub OCH₃, a grupa H₂O₃P-(CH₂)_n znajduje się w pozycji meta lub para względem grupy azowej.

Korzystne są związki aminoazowe o wzorze 1, który charakteryzuje jedna lub więcej następujących cech:

- a) n oznacza O
- b) Z oznacza H
- c) Y oznacza H lub CH₃, oraz
- d) grupa H₂O₃P-(CH₂)_n — znajduje się w pozycji meta względem grupy azowej.

Jako przykłady konkretnych związków aminoazowych wytwarzanych sposobem według wynalazku można wymienić: kwas 4-amino-6-metoksy-3-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3',

kwas 4-amino-6-metylo-3,6'-dwusulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3',

kwas 4-amino-3,6'-dwusulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3',

kwas 4-amino-6-metoksy-3,6'-dwusulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3',

2

kwas 4-amino-6-metylo-3-sulfo-6'-karboksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-3',

kwas 4-amino-3-sulfo-6'-karboksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-3',

- 5 kwas 4-amino-6-metylo-3-sulfo-6'-metoksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-3' i przede wszystkim kwas 4-amino-3-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3' oraz kwas 4-amino-6-metylo-3-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'.

- 10 Według wynalazku sposób wytwarzania związków aminoazowych o wyżej zdefiniowanym wzorze ogólnym 1 polega na tym, że związek aminoazowy o wzorze 2, w którym n, Z i Y mają podane wyżej znaczenia, poddaje się reakcji ze środkiem sulfonującym

- 15 Sposób ten, w którym jako środek sulfonujący można stosować kwas chlorosulfonowy, lub korzystniej olej, można dogodnie przeprowadzić stosując nadmiar 12% do 30% olej w temperaturze 45° do 70°C. Czas trwania procesu wynosi na ogół od 3 do 12 godzin.

- 20 W praktyce olej o żądanej mocy często wygodnie jest sporządzać in situ; np. związek aminoazowy o wzorze 2 dodaje się do kwasu siarkowego, np. monohydratu, a następnie stosunkowo mocny kwas olej (np. 65%).

- 25 Produkt sulfonowania można wydzielić w dowolny konwencjonalny sposób, np. przez wlanie do dużej ilości wody z lodem i odsączenie osadu. Osad można przemyć i w razie potrzeby wysuszyć, cho-

ciaż w wielu przypadkach można użyć produkt w stanie wilgotnym, np. do dalszego przerobu.

Wzór 1 określa związki aminoazowe w postaci wolnego kwasu, lecz związki te można otrzymać jako sole zupełne lub częściowe występujących grup kwasowych w dowolny konwencjonalny sposób, polegający np. na reakcji wolnego kwasu z zasadami, takimi jak węglan lub wodorotlenek sodu lub amonu. Sole te otrzymuje się również w przypadku, gdy wspomniane wyżej wydzielanie produktu przeprowadza się w obecności odpowiedniego kationu, np. gdy do roztworu zawierającego żądany związek dodaje się sole metalu lub amonu.

Związek wyjściowy o wzorze 2 można otrzymać przez zdwuazowanie aminy o wzorze 3, sprzęganie z N-sulfometyloaminą o wzorze 4 (we wzorach tych n, Y i Z mają wyżej podane znaczenia) i hydrolizę otrzymanego produktu w celu usunięcia grupy sulfometylowej. Dwuazowanie i sprzęganie przeprowadza się w warunkach typowych, tzn. dwuazowanie można przeprowadzić przy użyciu azotynu, np. azotynu sodu, w kwaśnym środowisku wodnym w temperaturze 0 do 10°C, a sprzęganie można przeprowadzić w środowisku wodnym w temperaturze 10—30°C przy pH 4,5 do 5,5.

Hydrolizę można przeprowadzić przez ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w środowisku wodnym, w temperaturze w przybliżeniu od 50 do 100°C i w obecności zasady, np. węglanu lub wodorotlenku sodu.

N-sulfometyloaminę o wzorze 4 można otrzymać w wyniku reakcji aminy o wzorze 5 z roztworem wodnym formaldehydu i wodorosiarczyny sodu w temperaturze 50 do 80°C.

W pewnych przypadkach (gdy Y oznacza CH_3 lub OCH_3) związek aminoazowy o wzorze 2 można otrzymać bezpośrednio przez sprzęganie soli dwuazoniowej aminy o wzorze 3 z aminą o wzorze 5.

Związki aminoazowe o wzorze 1 są cennymi półproduktami do wytwarzania barwników poliazowych o wzorze 6, w którym E oznacza resztę składnika sprzęgającego się.

Sposób wytwarzania tych barwników może np. polegać na sprzęganiu soli dwuazoniowej związku o wzorze 1 ze składnikiem sprzęgającym się, który dostarcza wyżej wspomnianą resztę E.

Tak otrzymane nowe barwniki swoją rozpuszczalność w wodzie zawdzięczają obecności grup kwasu fosfonowego i sulfonowego lub ich soli. Barwniki te można na ogół stosować do barwienia materiałów włókienniczych dających się barwić barwnikami, które swoją rozpuszczalność zawdzięczają grupom anionowym. Do takich materiałów włókienniczych należą naturalne syntetyczne poliamidy, np. wełna, jedwab, poliheksametylenoadypamid i polikaproimid, a zwłaszcza materiały włókiennicze z celulozy naturalnej lub regenerowanej, np. materiały z bawełny i lnu oraz wiskozowy jedwab sztuczny.

W przypadku celulozowych materiałów włókienniczych, nowe barwniki korzystnie utrwała się na włóknie przez dogrzewanie w temperaturze od 95 do 230°C, w obecności karbodwumidu np. cyjanamidu lub wdancyanodwuamidu, np. w sposób opisany w brytyjskim opisie patentowym np. 1411306.

Materiały włókiennicze wybarwione nowymi barwnikami odznaczają się intensywnymi, żywymi kolorami o wysokiej sile barwienia, wykazują dobrą odporność na czynniki mokre i często również dobrą odporność na światło. Uzyskane wybarwienia niejednokrotnie przewyższają swoimi właściwościami wybarwienia, które dają barwniki podobne, lecz nie zawierające grupy sulfonowej w reszcie pierścienia benzenowego, w którym występuje atom lub grupa Y we wzorze 6.

Nowe barwniki nadają się szczególnie do stosowania razem z barwnikami zawieszinowymi, w pojedynczej kąpeli barwiącej lub w paście drukarskiej, i pod tym względem korzystnie wytrzymują porównanie z np. większością zwykłych barwników reaktywnych względem celulozy, które wymagają obecności dodatków alkalicznych, powodujących często flokulację barwników zawieszinowych. Takie mieszane kąpiele barwiące lub pasty drukarskie często korzystnie stosuje się do barwienia materiałów włókienniczych zawierających dwa rodzaje włókien, np. mieszanych włókien celulozowych i poliestrowych.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. Wytwarzania kwasu 4-amino-3-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowego-3'

100 Części wagowych kwasu 3-aminobenzenofosfonowego dwuazuje się w 0°C azotynem sodu i kwasem solnym i sprzęga z 120 częściami wagowymi N- ω -sulfometyloaniliny w środowisku kwaśnym. Otrzymany związek hydrolizuje się przez ogrzewanie w 95 do 100°C z 1000 częściami wagowych 2 n roztworu wodnego wodorotlenku sodu.

110,8 części wag. otrzymanego kwasu 4-amino-1,1'-azobenzenofosfonowego-3' dodaje się przez 15 minut, podczas mieszania, do 252 części wag. monohydratu kwasu siarkowego pozwalając temperaturze mieszaniny wzrosnąć do najwyżej 50°C.

Następnie w czasie 1,5 godziny dodaje się 90 części wag. 65% oleum, utrzymując za pomocą zewnętrznego chłodzenia temperaturę 50°C. Roztwór miesza się przez 4 godziny w 50°C i wlewa do 1000 części wag. mieszaniny wody z lodem. Roztwór wysala się dodaniem 168 części wag. chlorku amonu, miesza przez 0,5 godziny i sączy. Osad przemywa się 200 częściami wag. 10% wag./obj. roztworu wodnego chlorku amonu i suszy. Otrzymuje się wyżej wymieniony żądany produkt.

Przykład II. Wytwarzanie kwasu 4-amino-6-metylo-3-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowego-3'.

Zdwaazowany kwas 3-aminobenzenofosfonowy sprzęga się w środowisku kwaśnym z 3-metylo-N- ω -sulfometyloaniliną i otrzymany związek hydrolizuje w 95—100°C w środowisku alkalicznym.

Otrzymany kwas 4-amino-2-metylo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3' dodaje się w ilości 38,8 części wagowych, podczas mieszania, w ciągu pół godziny do 90 części wagowych kwasu siarkowego o ciężarze właściwym 1,84, utrzymując za pomocą zewnętrznego chłodzenia temperaturę mieszaniny w zakresie 50—55°C.

Następnie do mieszaniny dodaje się przez półtorej godziny (w 50—55°C) 60 części wagowych 65% oleum. Roztwór miesza się przez 10 godzin w 50—55°C i wylewa do 400 części wagowych wody

z lodem. Wytrącony produkt odsącza się, przemycia 20 częściami wag. 10% wag./obj. roztworu wodnego chlorku amonu i suszy.

Oznaczono widmo paramagnetycznego rezonansu jądrowego otrzymanego produktu, to jest kwasu 4-amino-6-metylo-3-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowego-3', w roztworze dwumetylosulfotlenku z deuterowanym kwasem trójfluorooctowym, i porównano z widmem wytworzonym w takich samych warunkach wyjściowego kwasu 4-amino-2-metylo-1,1'-azobenzenofosfonowego-3'. Obydwa widma różniły się tylko tym, że widmo produktu nie posiadało piku przy 6,6 dla atomu wodoru w pozycji 3 pierścienia z grupami 4-amino i 6-metylo. Badanie to potwierdziło zatem, że w wyniku sulfonowania grupa SO_3H została wprowadzona w pozycję 3.

Przykład III. Wytworzenie kwasu 4-amino-6-metylo-3,6'-dwusulfo-1,1'-azobenzenofosfonowego-3'.

Zdzuazowany kwas 3-amino-4-sulfobenzenofosfonowy sprzęga się w środowisku kwaśnym z 3-metyloaniliną i 33,7 części otrzymanego kwasu 4-amino-6-metylo-6'-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowego-3' dodaje się do 90 części kwasu sirakowego (cięż. wł. 1,84) przez pół godziny w czasie mieszania i utrzymywania mieszaniny w temperaturze 55°C za pomocą zewnętrznego chłodzenia.

Następnie do mieszaniny dodaje się w 55–65°C 80 części 65%oleum w porcjach 40, 20 i 20 części wagowych dodawanych w ciągu 10,5 godzin i po dodaniu ostatniej porcji oleum całość miesza się w 55–65°C jeszcze przez 6 godzin. Roztwór wlewa się do 500 części wody z lodem, dodaje 15% (wag—obj) roztwór chlorku sodu i mieszaninę sączy. Pozostałość na sączku przemycia się 10 częściami roztworu wodnego chlorku sodu i suszy.

Następująca tabela podaje w kolumnie 3 dalsze przykłady nowych związków o wzorze 1, które otrzymano przez sufonowanie odpowiednich związków aminoazowych wyszczególnionych w kolumnie 2, w postępowaniu podobnym do opisanego w przykładzie I, II lub III.

Porównanie barwników wytworzonych z nowych związków aminoazowych o wzorze 1 z odpowiednimi barwnikami znanymi.

W tabeli II zestawiono własności barwników otrzymanych przez sprzęganie dwuazoniowej soli podanej aminy z 3-karbamoilo-6-hydroksy-4-metylo-1-[2-(4-sulfofenylo)etylo]-pirydonem-2, w zastosowaniu do bawełnianych materiałów włókienniczych.

Odporność na światło mierzono przy naświetlaniu lampą ksenonową. Proces płowienia przebiega w skali geometrycznej. Tak więc wynik 5 na skali oznacza 50% dłuższy okres użytkowania, zanim nastąpi wypłowienie wybarwionej tkaniny w stopniu 4–5, a w przypadku wyniku 6 o 200% dłuższy okres.

Z wyżej wymienionych amin (a) i (b) wytworzono barwniki, które otrzymano przez zdzuazowanie tych amin i sprzęganie ich z 6-amino-3,5-dwusulfonaftolem-1. Tkanina bawełniana wybarwiona tymi barwnikami była poddana testowi na pranie, według ISO nr.4. Test ten wskazał, że barwnik wytworzony z aminy (a) znacznie bardziej brudzi nieza-

	Związek aminoazowy	Nowy związek
IV	kwas 4-amino-6'-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'	kwas 4-amino-3,6'-dwusulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'
V	kwas 4-amino-6-etylo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'	kwas 4-amino-6-etylo-3-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'
VI	kwas 4-amino-6-metoksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'	kwas 4-amino-6-metoksy-3-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'
VII	kwas 4-amino-6-metoksy-6'-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'	kwas 4-amino-6-metoksy-3,6-dwusulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'
VIII	kwas 4-amino-6'-karboksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'	kwas 4-amino-3-sulfo-6'-karboksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'
IX	kwas 4-amino-6-metylo-6'-karboksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'	kwas 4-amino-6-metylo-3-sulfo-6'-karboksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'
X	kwas 4-amino-6-metoksy-6'-karboksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'	kwas 4-amino-6-metoksy-3-sulfo-6'-karboksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'
XI	kwas 4-amino-6-metylo-6'-metoksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'	kwas 4-amino-6-metylo-3-sulfo-6'-metoksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'
XII	kwas 4-amino-6-etylo-6'-metyloksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'	kwas 4-amino-6-etylo-3-sulfo-6'-metoksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'
XIII	kwas 4-amino-1,1'-azobenzenofosfonowy-4'	kwas 4-amino-3-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-4'
XIII	kwas 4-amino-1,1'-azobenzenofosfonowy-4'	kwas 4-amino-3-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-4'
XIV	kwas 4-amino-6-metylo-1,1'-azobenzenofosfonowy-4'	kwas 4-amino-6-metylo-3-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-4'
XV	kwas 4-amino-6-etylo-1,1'-azobenzenofosfonowy-4'	kwas 4-amino-6-metylo-3-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-4'
XVI	kwas 4-amino-6-metoksy-1,1'-azobenzenofosfonowy-4'	kwas 4-amino-6-metoksy-3-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-4'
XVII	kwas 4-amino-6'-metylo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'	kwas 4-amino-6'-metylo-3-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-4'

barwioną bawełnę niż barwnik z aminy (b). Także w teście na płamienie kwasowe barwnik z aminy (a) bardziej się odbarwiał pod wpływem kropli kwasu.

Porównano barwnik wytworzony z aminy (a)

7
Tabela II

Amina	Intensywność barwy w świetle odbitym	Odporność na światło
(a) kwas 4-amino-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'	43	4—5
(b) produkt z przykładu I	61	6
(c) kwas 4-amino-6'-sulfo-1,1'-azobenzenofosfonowy-3'	47	4—5,
(d) produkt z przykładu XIX	46	3

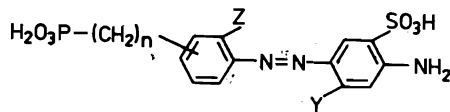
przez zdwuazowanie i sprzęganie z 6,8-dwusulfonaf-
tolem-2 z analogicznym barwnikiem nie zawiera-

jącym grupy fosfonowej, który otrzymano z 4-amino-3,4-dwusulfo-1,1'-azobenzenu. Barwniki te badano w zastosowaniu do materiałów nylonowych.

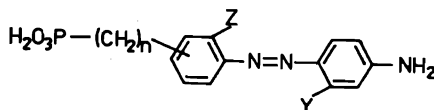
Barwnik z grupą fosfonową, otrzymany z aminy, która została wytworzona sposobem według wynalazku, poddany testowi na pranie według ISO nr.4 wykazał zdecydowaną wyższość, a także dawał mniej zabrudzeń w typowym teście na działanie potu. Odporność na światło barwnika z grupą fosfonową wynosiła 5 według wspomnianej skali, zaś barwnika bez tej grupy 3—4.

Zastrzeżenie patentowe

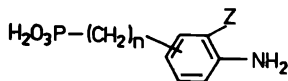
Sposób wytwarzania nowych związków aminoazowych o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza 0 lub 1, Z oznacza H, CH₃, OCH₃, SO₃H lub COOH, Y oznacza H, CH₃, C₂H₅ lub OCH₃, a grupa H₂O₃P-(CH₂)_n — znajduje się w pozycji meta lub para względem grupy azowej, **znamienny tym**, że związek aminoazowy o wzorze 2, w którym n, Z i Y mają wyżej podane znaczenia, poddaje się reakcji ze środkiem sulfonującym.



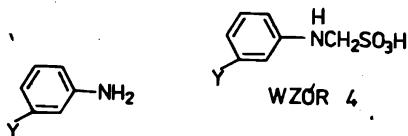
WZÓR 1



WZÓR 2

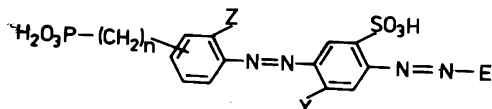


WZÓR 3



WZÓR 5

WZÓR 4



WZÓR 6