

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

72 679

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 22a,39/00

Zgłoszono: 05.03.1970 (P. 139 232)

Pierwszeństwo: _____

MKP C09b 39/00

Zgłoszenie ogłoszono: 30.11.1972

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1974

Twórcy wynalazku: Stanisław Galinowski, Stanisław Świątły
Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu
Barwników, Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania zasadowych barwników azowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania granatowych zasadowych barwników azowych do barwienia włókien poliakrylonitrylowych o ogólnym wzorze 1, w którym R i R_2 oznaczają grupy alkilowe, R_1 oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, R_3 oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę alkilową, R_4 oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę alkilową lub alkoksylową, a A oznacza jednowartościowy anion.

Znane są zasadowe barwniki azowe, zawierające jako komponenty czynne pochodne 2-aminobenzotiazolu, a jako komponenty biernie różne aminy aromatyczne. Barwniki te otrzymuje się bądź na drodze sprzęgania zdwuazowanego 2-aminobenzotiazolu lub jego pochodnej, bądź też na drodze oksydacyjnego sprzęgania benzotiazolono-2-hydrazonu lub jego pochodnej. W tej grupie barwników nie otrzymano jednak dotychczas granatów.

Stwierdzono, że stosując pochodną 3-hydroksydwufenyloaminy o wzorze 4 jako składnik bierny do reakcji sprzęgania z odpowiednią zdwuazowaną pochodną 2-aminobenzotiazolu albo do reakcji oksydacyjnego sprzęgania z odpowiednią pochodną benzotiazolono-2-hydrazonu można otrzymać barwniki granatowe.

Sposobem według wynalazku dwuazuje się pochodną 2-aminobenzotiazolu o wzorze 2 i sprzęga z pochodną 3-hydroksydwufenyloaminy o wzorze 4, po czym czwartorzęduje się otrzymany produkt albo pochodną benzotiazolono-2-hydrazonu o wzorze 3 poddaje się reakcji oksydacyjnego sprzęgania z pochodną 3-hydroksydwufenyloaminy o wzorze 4. Wszystkie symbole we wzorach 2, 3 i 4 mają wyżej podane znaczenia. Wymienione reakcje dwuazowania, sprzęgania i czwartorzędowania przeprowadza się znanymi sposobami.

Otrzymuje się rozpuszczalne w wodzie granatowe barwniki azowe, barwiące włókno poliakrylonitrylowe z kąpeli słabo kwaśnej. Otrzymane przy pomocy tych barwników wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi trwałościami na światło i dobrymi trwałościami mokrymi.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe:

Przykład I. 10 części 3-metylobenzotiazolono-2-hydrazonu i 10 części 3-metoksydwufenyloaminy zawieszają się w 100 częściach metanolu, dodaje 5 części chlorku cynkowego i wkrapla w temperaturze pokojowej 20 części 50% wodnego roztworu chlorku żelazowego. Wytrącający się natychmiast w postaci krystalicznej barwnik odsąca się, rozpuszcza w 200 częściach wrzącej wody zakwaszonej kwasem octowym, klaruje od

zanieczyszczeń i wysala 10 częściami chlorku cynkowego. Wysolony barwnik odsącza się i suszy w temperaturze poniżej 50°. Otrzymuje się 10 części zasadowego barwnika granatowego o odcieniu czerwonym.

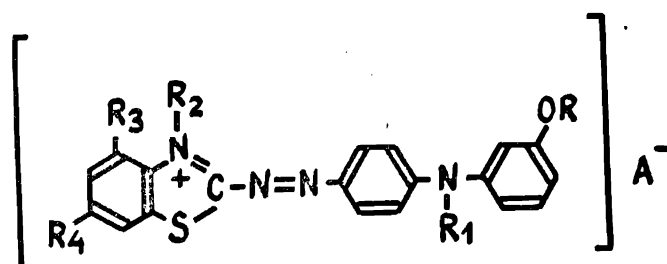
Przykład II. 10 części 3-metylo-6-etoksybenzotiazolono-2-hydrazonu i 10 części 3-metoksydwufenyloaminy zawiesza się w 100 częściach metanolu, dodaje 5 części chlorku cynkowego, po czym wkrapla się wodny roztwór chlorku żelazowego do chwili stwierdzenia nadmiaru środka utleniającego. Wytrącony barwnik odsącza się i rozpuszcza w 200 częściach wrzącej wody zakwaszonej kwasem octowym. Roztwór klaruje się i wytrąca barwnik chlorkiem cynkowym. Otrzymuje się 15 części barwnika granatowego.

Przykład III. 10 części 3-metylobenzotiazolono-2-hydrazonu miesza się z 10 częściami 3-metoksy-N-metylodwufenyloaminy i zawiesza w 100 częściach metanolu, a następnie dodaje 5 części chlorku cynkowego. Utlenienie przeprowadza się przy pomocy 20 części 50% wodnego roztworu chlorku żelazowego. Wytrącony barwnik odsącza się, rozpuszcza we wrzącej wodzie zakwaszonej kwasem octowym, klaruje i wytrąca ponownie chlorkiem cynkowym. Otrzymuje się 10 części granatowego barwnika o doskonałej rozpuszczalności w wodzie.

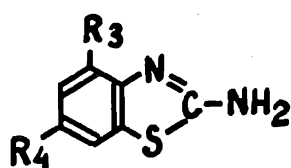
Przykład IV. Do roztworu 10 części 2-amino-6-etoksybenzotiazolu w 50 częściach 90% kwasu siarkowego dodaje się przy mieszaniu w temperaturze 10–15° w ciągu 1 godziny 3,5 części azotynu sodowego. Otrzymany w ten sposób związek dwuazowy wylewa się do 250 części lodu i wprowadza do uprzednio sporządzonego roztworu 10 części m-metoksydwufenyloaminy w 80 częściach dwumetyloformamidu. Wypada przy tym czerwony krystaliczny osad, który odsącza się, przemycwa wodą i suszy w temperaturze 60–70°. Otrzymuje się 15 części nieczwartorzędowanego produktu sprzęgania. 100 części chlorobenzenu, 15 części otrzymanego wyżej produktu, 0,8 części tlenku magnezowego i 6 części siarczanu dwumetylu ogrzewa się w temperaturze 110–120° w ciągu 1 godziny, a następnie chłodzi do temperatury 20°, sączy i przemycwa benzenem. Po wysuszeniu w temperaturze około 70° otrzymuje się 12 części barwnika, barwiącego włókno poliakrylonitrylowe na kolor granatowy.

Zastrzeżenie patentowe

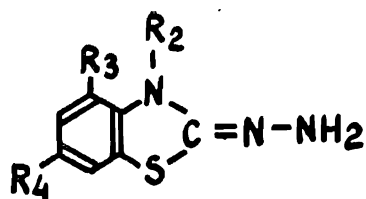
Sposób wytwarzania zasadowych barwników azowych o ogólnym wzorze 1, w którym R i R₂ oznaczają grupy alkilowe, R₁ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, R₃ oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę alkilową, R₄ oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę alkilową lub alkoksylową, a A oznacza jednowartościowy anion, znamienny tym, że pochodną 2-aminobenzotiazolu o wzorze 2 dwuazuje się i sprzęga z pochodną 3-hydroksydwufenyloaminy o wzorze 4, po czym czwartorzęduje się otrzymany produkt albo pochodną benzotiazolono-2-hydrazonu o wzorze 3 poddaje się reakcji oksydacyjnego sprzęgania z pochodną 3-hydroksydwufenyloaminy o wzorze 4, przy czym wszystkie symbole we wzorach 2, 3 i 4 mają wyżej podane znaczenia, a reakcje dwuazowania, sprzęgania i czwartorzędowania przeprowadza się znanymi sposobami.



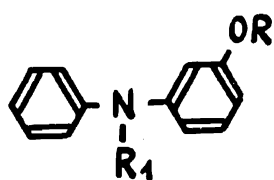
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4