

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66159

Patent dodatkowy
do patentu _____

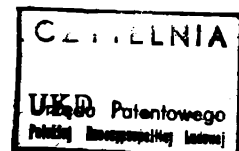
Zgłoszono: 11.II.1969 (P 131 675)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.VII.1972

Kl. 22a,23/14

MKP C09b 23/14



Twórca wynalazku: Jan Gmaj

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie barwników styrylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie barwników styrylowych, barwiących włókno poliakrylonitrylowe na kolor żółty i odznaczających się bardzo dobrymi odpornościami na światło, pranie i sublimację.

Barwniki styrylowe, których sposób wytwarzania jest przedmiotem wynalazku, posiadają budowę o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 i R^2 oznaczają grupę alkilową lub tworzą z atomem azotu układ heterocykliczny, R^3 i R^4 oznaczają grupy alkilową, cyanoalkilową, acyloksyalkilową, chloroalkilową, fenyłową lub alkilofenyłową, X oznacza atom tlenu lub siarki, Y i Q oznaczają grupy cyjanową, karbamylową, N-alkilokarbamylową, N-N-dwualkilokarbamylową, fenylokarbamylową, alkilofenylokarbamylową, alkoksycarboksylową, acylową, benzoilową, a n oznacza liczbę całkowitą 1—3. Łańcuchy alkilowe w wymienionych podstawnikach zawierają najkorzystniej 1—6 atomów węgla. Pierścień fenylenowy A może zawierać takie podstawniki, jak Cl, Br, CH_3 , CF_3 , OCH_3 lub OC_2H_5 .

Sposobem według wynalazku barwniki te otrzymuje się przez kondensację pochodnych benzaldehydu o ogólnym wzorze 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, z posiadającymi aktywną grupę metinową związkami o ogólnym wzorze 4, w którym Y i Q mają wyżej podane znaczenia.

Barwniki o ogólnym wzorze 1 można przeprowadzić działaniem czynnika alkilującego o ogólnym

2

wzorem RZ, w którym R oznacza grupę alkilową, aryłową lub aryloalkilową, a Z oznacza resztę mocnego kwasu, jak Cl^- , Br^- , $CH_3SO_4^-$ itp., korzystnie działaniem halogenków alkilowych lub aryloalkilowych jak chlorek, bromek lub jodek metylowy albo etylowy lub chlorek benzylu albo alkilowych lub aryloalkilowych estrów kwasu siarkowego względnie organicznych kwasów sulfonowych, karboksylowych i innych, jak siarczan dwumetylowy lub dwuetylowy, ester metylowy lub etylowy kwasów chlorooctowego, β -chloropropionowego, benzenosulfonowego, p-toluenosulfonowego itp., w barwniki o ogólnym wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia.

Według odmiany sposobu barwniki o ogólnym wzorze 2 można również otrzymać przez kondensację pochodnych benzaldehydu o ogólnym wzorze 5, w którym wszystkie symbole posiadają wyżej podane znaczenia, z posiadającymi aktywną grupę metinową związkami o ogólnym wzorze 4, w którym Y i Q mają wyżej podane znaczenia.

Reakcję kondensacji pochodnych benzaldehydu o ogólnych wzorach 3 lub 5 ze związkami o ogólnym wzorze 4 prowadzi się znanymi metodami w środowisku rozpuszczalnika organicznego, w wodzie lub w przypadku, gdy jeden z produktów wyjściowych jest cieczą, bez stosowania rozpuszczalnika, ewentualnie w obecności związków zasadowych, jak pirydyna, piperydyna, wodorotlenek sodowy, alkohol sodowy lub potasowy itp.

Alkilowanie barwników o ogólnym wzorze 1

proceedzi się najkorzystniej w środowisku bezwodnym w obojętnym rozpuszczalniku organicznym typu węglowodoru, jak benzen, toluen lub ksilen, ewentualnie typu chlorowcowęglowodoru, jak czterochlorek węgla, czterochloroetan, dwuchloroetan, chlorobenzen lub o-dwuchlorobenzen, względnie typu nitrowęglowodoru, jak nitrometan, nitrobenzen lub nitronaftalen albo w nadmiarze środka alkilującego. Reakcję prowadzi się za pomocą wyżej wymienionych środków alkilujących.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki o ogólnym wzorze 2 zawierają jako anion najkorzystniej rodnik silnego kwasu, np. kwasu siarkowego lub jego pólestru lub kwasu arylosulfonowego albo jon chlorowca. Wymienione aniony można zastąpić anionami innych kwasów, np. kwasu fosforowego, mrówkowego, octowego, chlorooctowego, szczawiowego, mlekowego, winowego itp. W niektórych przypadkach można stosować również wolne zasady. Barwniki te można stosować także w postaci soli podwójnych, np. z halogenkami pierwiastków drugiej grupy układu okresowego, najkorzystniej z chlorkiem cynkowym lub kadmowym.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki o ogólnym wzorze 1 oraz ich alkilowane pochodne o ogólnym wzorze 2 barwią włókna poliakrylonitrylowe z roztworu wodnego, ewentualnie w obecności środków pomocniczych, w podwyższonej temperaturze jako związki jednorodne oraz w postaci mieszanek z innymi barwnikami. Otrzymane za pomocą tych barwników, a szczególnie za pomocą barwników o wzorze 2, wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi odpornościami na światło, pranie i sublimację.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając zakresu jego stosowania, następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe, a stopnie podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 1 część 3-(β -N',N'-dwuetyloaminoetoksy)-N,N-dwuetyloaniliny rozpuszcza się w 0,72 częściach dwumetyloformamidu. Do otrzymanego roztworu wkrapla się w temperaturze około 20° w ciągu około 1 godziny 0,7 części tlenochloru fosforowego. Masę reakcyjną miesza się następnie w podanej wyżej temperaturze w ciągu około 2,5 godzin, po czym ogrzewa się ją powoli na łaźni wodnej do temperatury 80° i miesza w tej temperaturze w ciągu około 1 godziny. Następnie pozostawia się masę reakcyjną do ostygnięcia do temperatury pokojowej i wylewa do 35 części zimnej wody. Roztwór wodny alkalizuje się 30% wodnym roztworem wodorotlenku sodowego do pH około 9 i ekstrahuje produkt za pomocą 3,5 części chloroformu. Rozpuszczalnik odparowuje się następnie do sucha. Otrzymuje się 1,05 części 2-(β -N',N'-dwuetyloaminoetoksy)-4-N,N-dwuetyloaminobenzaldehydu w postaci gęstej olejistej cieczy, zabarwionej na kolor brunatnożółty.

W podobny sposób otrzymuje się:

2- (β - N',N'- dwumetyloaminoetoksy)- 4- N,N-dwuetyloaminobenzaldehyd

2- (γ - N',N'- dwumetyloaminopropoksy)- 4- N,N-dwuetyloaminobenzaldehyd

2- (β - N',N'- dwuetyloaminoetoksy)- 4- N,N-dwuetyloaminobenzaldehyd

2- (β - N',N'- dwumetyloaminoetoksy)- 4- N,N-dwuetyloaminobenzaldehyd

2- (β - morfolinoetoksy)- 4- N,N-dwuetyloaminobenzaldehyd

5 2- (β - piperydinoetoksy)- 4- N,N-dwuetyloaminobenzaldehyd

3- (β - N',N'- dwuetyloaminoetoksy)- 4- N,N-dwuetyloaminobenzaldehyd

3- (β - piperydinoetoksy)- 4- N,N-dwuetyloaminobenzaldehyd

10 3- (β - N',N'- dwumetyloaminoetoksy)- 4- N,N-dwuetyloamino- 6- chlorobenzaldehyd

2- (γ - dwumetyloaminopropoksy)- 4- N,N-dwuetyloamino- 5- metylobenzaldehyd

15 2- (β - N',N'- dwuetyloaminoetoksy)- 4- N- cyanoetyloaminobenzaldehyd

2- (β - N',N'- dwuetyloaminoetylotio)- 4- N,N-dwuetyloaminobenzaldehyd

2- (β - N',N'-dwumetyloaminoetylotio)- 4- N,N-dwuetyloaminobenzaldehyd

20 2- (γ - N',N'- dwumetyloaminoetylotio)- 4- N,N-dwuetyloaminobenzaldehyd

2- (β - N',N'- dwuetyloaminoetylotio)- 4- N,N-dwuetyloaminobenzaldehyd

25 2- (β - N',N'- dwumetyloaminopropylotio)- 4- N,N-dwuetyloaminobenzaldehyd

3- (β - N',N'- dwumetyloaminoetylotio)- 4- N- metylo- N- β - cyanoetyloaminobenzaldehyd

2- (β - N',N'- dwuetyloaminoetylotio)- 4- N,N- β , β' -dwucyjanodwuetyloaminobenzaldehyd

30 2- (β - morfolinoetylotio)- 4- N,N-dwuetyloaminobenzaldehyd

2- (γ - N',N'- dwumetyloaminopropylotio)- 4- N,N-dwuetyloamino- 5- metylobenzaldehyd i inne.

35 Wymienione wyżej pochodne benzaldehydu stanowią gęste oleiste ciecze, zabarwione na kolor brunatnożółty.

Do roztworu otrzymanego wyżej podanym sposobem 2- (β - N',N'- dwuetyloaminoetoksy)- N,N-dwuetyloaminobenzaldehydu w 25 częściach etanolu dodaje się 1 część dwunitrylu kwasu malonowego i ogrzewa w temperaturze wrzenia w ciągu 3—4 godzin. Następnie chłodzi się masę reakcyjną do temperatury pokojowej i wylewa do 250 części zimnej wody. Wytrącony osad barwnika odsącza się, przemywa małą ilością wody i suszy w temperaturze do 60°. Otrzymany barwnik barwi włókno poliakrylonitrylowe na kolor żółty z zielonym odcieniem. Wybarwienia odznaczają się żywocią i bardzo dobrymi odpornościami na światło i pranie.

Opisany wyżej sposobem można otrzymać z wymienionych wyżej pochodnych benzaldehydu barwniki, barwiące włókno poliakrylonitrylowe na kolor żółty.

55 Przykład II. Benzaldehyd o ogólnym wzorze 3, korzystnie spośród wymienionych w przykładzie I, kondensuje się z dwunitrylem kwasu malonowego w warunkach, podanych w przykładzie I, ewentualnie w obecności nieznacznych ilości pirydyny lub piperydyny. Otrzymuje się z wydajnością 80—90% barwniki styrylowe, barwiące włókno poliakrylonitrylowe na kolor żółty.

65 Przykład III. 1,7 części wysuszonego barwnika, otrzymanego sposobem, podanym w przykładzie I, rozpuszcza się w 5 częściach chlorobenzenu

o temperaturze około 80°. W tej temperaturze wkrapla się roztwór 1,4 części estru metylowego kwasu p-toluenosulfonowego w 2 częściach chlorobenzenu. Następnie miesza się całość w ciągu 2 godzin w temperaturze około 100°. Po ochłodzeniu całości do temperatury pokojowej odsącza się wytrącony osad barwnika i rozpuszcza go w 6 częściach wody o temperaturze około 80°, dodaje węgla aktywnego i sączy. Barwnik wytrąca się z roztworu przez wysolenie chlorkiem sodowym i cynkowym. Osad barwnika odsącza się i suszy w temperaturze około 60°. Otrzymany z wydajnością około 90% barwnik barwi włókno poliakrylonitrylowe na kolor żółty. Uzyskane wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi odpornościami na pranie, światło i stabilizację termiczną.

Przykład IV. 3,5 części barwnika styrylowego, otrzymanego przez kondensację 2- (β -N',N'-dwumetyloaminoetylotio)-N,N'-dwuetyloaminobenzaldehydu z amidem kwasu cyjanooctowego, rozpuszcza się w 20 częściach benzenu i dodaje do otrzymanego roztworu 0,4 części tlenku magnezowego. Całość podgrzewa się do temperatury wrzenia i wkrapla do niej w ciągu około 0,5 godziny roztwór 2,5 części siarczanu dwumetylowego w 5 częściach benzenu. Następnie ogrzewa się masę reakcyjną w temperaturze wrzenia w ciągu 2 godzin, po czym chłodzi się ją do temperatury pokojowej i odsącza wytrącony osad barwnika. Osad ten rozpuszcza się następnie w wodzie o temperaturze 60—70°, sączy z węglem aktywnym i wytrąca ponownie barwnik przez wysolenie mieszaniną chlorków sodowego i cynkowego. Oczyszczony w ten sposób produkt odsącza się i suszy w temperaturze około 60°. Otrzymuje się barwnik, barwiący włókno poliakrylonitrylowe na kolor żółty z zielonym odcieniem. Uzyskane wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi odpornościami na pranie, światło i stabilizację termiczną.

Przykład V. 26,5 części 2- (β -N',N'-dwuetyloaminoetoksy)-4-N,N'-dwumetyloaminobenzaldehydu rozpuszcza się w 200 częściach suchego benzenu i dodaje do otrzymanego roztworu 4 części tlenku magnezowego. Całość podgrzewa się do temperatury 60—70° i wkrapla w ciągu 1 godziny 14 części siarczanu dwumetylowego, rozpuszczonego w 30 częściach suchego benzenu. Masę reakcyjną ogrzewa się następnie w temperaturze wrzenia w ciągu 3—4 godzin, po czym chłodzi się ją do temperatury pokojowej. Dolną warstwę olejową oddziela się, przemywa eterem naftowym i rozpuszcza w 60 częściach etanolu. Do otrzymanego roztworu metylosiarczanu amoniowego 2- (β -N',N',N'-dwuetylometyloaminoetoksy)-4-N,N'-dwumetyloaminobenzaldehydu w alkoholu etylowym wprowadza się 6,6 części dwunitrylu kwasu malonowego i ogrzewa całość w temperaturze wrzenia w ciągu 2—3 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej wylewa się masę reakcyjną do 200 części wody o temperaturze 50—60°, dodaje 1 część węgla aktywnego i sączy. Barwnik wytrąca się z przesączu przez wysolenie chlorkiem sodowym i cynkowym. Wytrącony osad barwnika sączy się i suszy w temperaturze do 60°. Otrzymuje się z wydajnością około 80% barwnik, barwiący włókno poliakrylonitrylowe na kolor żółty

z zielonym odcieniem. Uzyskane wybarwienia wykazują bardzo dobre odporności na światło, pranie i stabilizację termiczną.

Przykład VI. Benzaldehyd o ogólnym wzorze 3, korzystnie spośród wymienionych w przykładzie I, alkiluje się w warunkach, podanych w przykładzie V i kondensuje następnie z amidem kwasu cyjanooctowego, dwuamidem kwasu malonowego, estrem metylowym albo etylowym kwasu cyjanooctowego, dwuestrem metylowym albo etylowym kwasu malonowego, estrem etylowym kwasu acetylooctowego lub z anilidem kwasu acetylooctowego w warunkach, podanych w przykładzie I, II lub V. Otrzymuje się rozpuszczalne w wodzie barwniki styrylowe, barwiące włókno poliakrylonitrylowe na kolor żółty. Uzyskane wybarwienia odznaczają się jaskrawością oraz bardzo dobrymi odpornościami na pranie, światło i stabilizację termiczną.

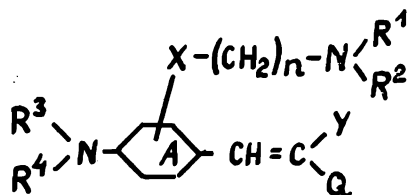
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie barwników styrylowych o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ i R² oznaczają grupę alkilową lub tworzą z atomem azotu układ heterocykliczny, R³ i R⁴ oznaczają grupy alkilową, cyjanoalkilową, acyloksyalkilową, chloroalkilową, fenyłową lub alkilofenyłową, X oznacza atom tlenu lub siarki, Y i Q oznaczają grupy cyjanową, karbamylową, N-alkilokarbamylową, N,N-dwualkilokarbamylową, fenylokarbamylową, alkilofenylokarbamylową, alkoksycarboksylową, acylową, benzoilową, a n oznacza liczbę całkowitą 1—3, przy czym pierścień fenylenowy A może zawierać takie podstawniki, jak Cl, Br, CH₃, CF₃, OCH₃ lub OC₂H₅ ewentualnie w postaci czwartorzędowej, **znamienny tym**, że pochodne benzaldehydu o ogólnym wzorze 3, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, poddaje się w środowisku rozpuszczalnika organicznego, w wodzie lub w przypadku, gdy jeden z produktów wyjściowych jest cieczą, bez stosowania rozpuszczalnika, ewentualnie w obecności związków zasadowych jak pirydyna, piperydyna, wodorotlenek sodowy, alkohol sodowy lub potasowy itp., reakcji kondensacji z posiadającymi aktywną grupę metinową związkami o ogólnym wzorze 4, w którym Y i Q posiadają wyżej podane znaczenia, po czym otrzymany barwnik o wzorze 1 przeprowadza się ewentualnie działaniem czynnika alkilującego o ogólnym wzorze RZ, w którym R oznacza grupę alkilową, aryłową lub alkiloaryłową, a Z oznacza anion mocnego kwasu, korzystnie działaniem halogenków alkilowych lub aryloalkilowych, jak chlorek, bromek lub jodek metylowy lub etylowy albo chlorek benzylu albo alkilowych lub aryloalkilowych estrów kwasu siarkowego względnie organicznych kwasów sulfonowych, karboksylowych i innych, jak siarczan dwumetylowy lub dwuetylowy, ester metylowy lub etylowy kwasów chlorooctowego, β -chloropropionowego, benzenosulfonowego, p-toluenosulfonowego itp., w barwniki o ogólnym wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia.

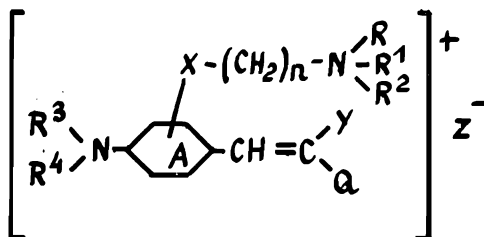
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję alkilowania barwników o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole posiadają wyżej podane znaczenia, prowadzi się w środowisku bezwodnym w obojętnym rozpuszczalniku organicznym typu węglowodoru, jak benzen, toluen lub ksylen, ewentualnie typu chlorowcowęglowodoru, jak czterochlorek węgla, czterochloroetan, dwuchloroetan, chlorobenzen lub o-dwuchlorobenzen, ewentualnie typu nitrowęglowodoru, jak nitrometan, nitrobenzen lub nitronaftalen albo w nadmiarze środka alkilującego.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna**

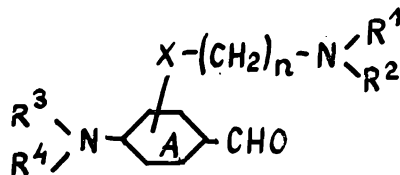
tym, że w przypadku wytwarzania czwartorzędowych związków o wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, kondensuje się pochodne benzaldehydu o ogólnym wzorze 5, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenia, otrzymane działaniem czynnika alkilującego o ogólnym wzorze RZ, w którym R i Z mają wyżej podane znaczenia, w warunkach podanych w zastrz. 1 i 2, ewentualnie w środowisku wodnym w obecności środków buforujących, z posiadającymi aktywną grupę metinową związkami o ogólnym wzorze 4, w którym Y i Q mają wyżej podane znaczenia.



Wzór 1



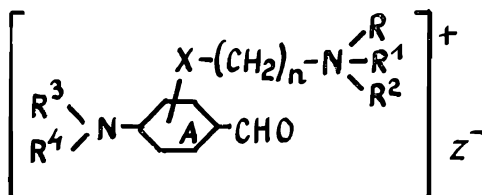
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5