



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

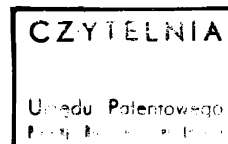
Int. Cl.³ C09B 29/00

Zgłoszono: 83 01 28 (P. 240349)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 12 05

Opis patentowy opublikowano: 1986 02 01



Twórcy wynalazku: Ryszard Suwalski, Krzysztof Walczyński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy
Przemysłu Barwników „ORGANIKA”,
Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania barwników azowych nierozpuszczalnych w środowisku wodnym

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania barwników azowych nierozpuszczalnych w środowisku wodnym o ogólnym wzorze $B-N=N-A-X$, w którym A oznacza resztę składnika czynnego pochodnego aniliny albo resztę benzydyny lub 3,3'-dwuchlorobenzydyny, X oznacza atom wodoru lub grupę $-N=N-B$, a B oznacza resztę składnika biernego — anilidu kwasu acetylooctowego lub jego pochodnej, o-anizydyny, β -naftolu, o-toluidydu kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego albo 1-fenilo- lub 1-/2'-chloro/-fenilo-3-metylopirazolonu-5 względnie pochodnej N,N-dwuetyloaniliny.

Barwniki o określonym wyżej wzorze są znane. Znanymi sposobami otrzymuje się te barwniki drogą dwuazowania aminy aromatycznej pochodnej aniliny albo drogą tetrazowania benzydyny lub 3,3'-dwuchlorobenzydyny azotynem sodowym w obecności kwasu mineralnego, po czym przeważnie po oczyszczeniu uzyskanego roztworu związku dwuazoniowego lub odpowiednio tetrazoniowego przez sączenie, łączy się ten roztwór z roztworem składnika biernego celem przeprowadzenia procesu sprzęgania. Określone wyżej procesy dwuazowania lub tetrazowania i sprzęgania prowadzi się przeważnie w środowisku wodnym albo w środowisku rozpuszczalników organicznych, jak alkohole albo chloro- lub nitrobenzen, ewentualnie z dodatkiem wody, w temperaturze 20–100°C. Czas trwania obu wyżej wymienionych procesów wynosi w znanych sposobach 6–24 godzin (H. Zollinger, Azo and Diazochemistry, New York 1961; Seul Patai, The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups, Chichester, USA 1978).

Sposobem według wynalazku prowadzi się proces dwuazowania lub tetrazowania w roztworze aminy w kwasie octowym albo w kwasie mono-, dwu- lub trójchlorooctowym bądź w mieszaninie tych kwasów, w środowisku wolnym od kwasu mineralnego, a składnik bierny wprowadza się bezpośrednio do środowiska po reakcji dwuazowania lub tetrazowania, w temperaturze 20–100°C. W określonych wyżej warunkach procesy dwuazowania lub tetrazowania i sprzęgania trwają 10–60 minut.

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

Przykład I. 4,3 części 4-chloro-2-nitroaniliny rozpuszcza się w temperaturze 40° w 25 częściach kwasu dwuchlorooctowego. Do roztworu aminy dodaje się 1,725 części azotynu sodu. Bezpośrednio po dodaniu azotynu sodowego wprowadza się do masy reakcyjnej 7,2 części o-toluidydu kwasu 3-hydroksynaftoesowego-2 (naftoelan D). Reakcję sprzęgania prowadzi się w temperaturze 40° w czasie 20 minut. Otrzymany barwnik sącza się i suszy. Wydajność reakcji wynosi 98%.

Przykład II. 4,16 części 2,4-dwuchloroaniliny rozpuszcza się w temperaturze otoczenia w 25 częściach kwasu dwuchlorooctowego. Do roztworu aminy dodaje się 1,725 części azotynu sodu. Bezpośrednio po dodaniu azotynu sodowego wprowadza się do masy reakcyjnej 3,6 części β -naftolu. Reakcję sprzęgania prowadzi się w temperaturze otoczenia w czasie 15 minut. Barwnik wydziela się przez dodanie 50 części lodowatego kwasu octowego. Otrzymany barwnik odsącza się i suszy. Wydajność reakcji wynosi 82%.

Przykład III. 4,3 części 3,3'-dwuchlorobenzydyny rozpuszcza się w temperaturze 40° w 20 częściach kwasu dwuchlorooctowego i 5 częściach kwasu trójchlorooctowego. Do roztworu aminy dodaje się 1,3 części azotynu sodu. Bezpośrednio po dodaniu azotynu sodowego wprowadza się do masy reakcyjnej 4 części 3-metylo-1-fenylpirazolonu-5. Reakcję sprzęgania prowadzi się w temperaturze 40° w czasie 15 minut. Otrzymany barwnik odsącza się i suszy. Wydajność reakcji wynosi 92%.

Przykład IV. 4,3 części 3,3'-dwuchlorobenzydyny rozpuszcza się w temperaturze 40° w 20 częściach kwasu dwuchlorooctowego i 5 częściach kwasu trójchlorooctowego. Do roztworu aminy dodaje się 1,3 części azotynu sodu. Bezpośrednio po dodaniu azotynu sodowego wprowadza się do masy reakcyjnej 4,8 części o-toluidydu acetylooctowego. Reakcję sprzęgania prowadzi się w temperaturze 40° w czasie 30 minut. Otrzymany barwnik odsącza się i suszy. Wydajność reakcji wynosi 90%.

Przykład V. 4,07 części 2,5-dwuchloroaniliny rozpuszcza się w temperaturze 40° w 50 częściach mieszaniny kwasów octowego i chlorooctowego w stosunku 1 : 1. Do roztworu aminy dodaje się 1,725 części azotynu sodu. Bezpośrednio po dodaniu azotynu sodowego wprowadza się do masy reakcyjnej 4 części 3-metylo-1-fenylpirazolonu-5. Reakcję sprzęgania prowadzi się w temperaturze 60° w czasie 45 minut. Otrzymany barwnik odsącza się i suszy. Wydajność reakcji wynosi 76%.

Przykład VI. 6,92 części kwasu metanilowego rozpuszcza się w temperaturze 20° w 52 częściach kwasu octowego. Do roztworu aminy dodaje się 1,725 części azotynu sodu. Bezpośrednio po dodaniu azotynu sodowego wprowadza się do masy reakcyjnej 4,92 części o-anizydyny. Reakcję sprzęgania prowadzi się w temperaturze 20° w czasie 15 minut. Po zakończeniu sprzęgania do roztworu barwnika dodaje się 50 części wody i 15 części soli kuchennej. Otrzymany barwnik odsącza się i suszy. Wydajność reakcji wynosi 70%.

Przykład VII. 4,3 części 4-chloro-2-nitroaniliny rozpuszcza się w temperaturze 40° w 25 częściach kwasu dwuchlorooctowego i 25 częściach kwasu octowego. Do roztworu aminy dodaje się 1,725 części azotynu sodu. Bezpośrednio po dodaniu azotynu sodowego wprowadza się do masy reakcyjnej 1,8 części N- β -cyjanoetylo-N- β -etyloaniliny. Reakcję sprzęgania prowadzi się w temperaturze 80° w czasie 5 minut. Otrzymany barwnik odsącza się i suszy. Wydajność reakcji wynosi 73%.

Przykład VIII. 3,76 części m-nitro-p-toluidyny rozpuszcza się w temperaturze 20° w 25 częściach kwasu dwuchlorooctowego. Do roztworu aminy dodaje się 1,725 części azotynu sodu. Bezpośrednio po dodaniu azotynu sodowego wprowadza się do masy reakcyjnej 4,45 części anilidu acetylooctowego. Reakcję sprzęgania prowadzi się w temperaturze 50° w czasie 40 minut. Otrzymany barwnik wytrąca się 50 częściami kwasu octowego, odsącza i suszy. Wydajność reakcji wynosi 91%.

Przykład IX. 4,6 części benzydyny rozpuszcza się w temperaturze 50° w 25 częściach kwasu dwuchlorooctowego. Do roztworu aminy dodaje się 1,73 części azotynu sodu. Bezpośrednio po dodaniu azotynu sodowego wprowadza się do masy reakcyjnej 5,3 części o-chloroanilidu acetylooctowego. Reakcję sprzęgania prowadzi się w temperaturze 40° w czasie 30 minut. Otrzymany barwnik odsącza się i suszy. Wydajność reakcji wynosi 92%.

Przykład X. 5,3 części 3,3'-dwuchlorobenzydiny rozpuszcza się w 25 częściach kwasu dwuchlorooctowego. Do roztworu aminy dodaje się 1,725 części azotynu sodu. Bezpośrednio po dodaniu azotynu sodu dodaje się do masy reakcyjnej 4,1 części 3-metylo-1-/2'-chloro/-fenylopirazolonu-5. Reakcję sprzęgania prowadzi się w temperaturze 40° w czasie 15 minut. Otrzymany barwnik odsącza się i suszy. Wydajność reakcji wynosi 88%.

Przykład XI. 5,1 części 2,4-dwunitro-6-chloroaniliny rozpuszcza się w temperaturze 40° w 25 częściach mieszaniny kwasów chlorooctowego i octowego w stosunku 1 : 4. Do roztworu aminy dodaje się 1,725 części azotynu sodu. Bezpośrednio po dodaniu azotynu sodowego wprowadza się do masy reakcyjnej 8,8 części N,N'- β -dwuetylo-5-metoksyaniliny. Otrzymany barwnik odsącza się i suszy. Wydajność reakcji wynosi 88%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania barwników azowych nierozpuszczalnych w środowisku wodnym o ogólnym wzorze $B-N=N-A-X$, w którym A oznacza resztę składnika czynnego pochodnego aniliny albo resztę benzydiny lub 3,3'-dwuchlorobenzydiny, X oznacza atom wodoru lub grupę $-N=N-B$, a B oznacza resztę składnika biernego — anilidu kwasu acetylooctowego lub jego pochodnej, o-anizydiny, β -naftolu, o-toluidydu kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego albo 1-fenylo- lub 1-/2'-chloro/-fenylo-3-metylopirazolonu-5 względnie pochodnej N,N-dwuetyloaniliny, drogą dwuazowania aminy aromatycznej pochodnej aniliny albo tetrazowania benzydiny lub 3,3'-dwuchlorobenzydiny i sprzęgania uzyskanego związku dwu- lub tetrazoniowego z określonym wyżej składnikiem biernym w środowisku rozpuszczalników organicznych w temperaturze 20–100°C, **znamienny tym**, że proces dwuazowania lub tetrazowania prowadzi się w roztworze aminy w kwasie octowym albo w kwasie mono-, dwu- lub trójchlorooctowym bądź w mieszaninie tych kwasów, w środowisku wolnym od kwasu mineralnego, a składnik bierny wprowadza się bezpośrednio do środowiska po reakcji dwuazowania lub tetrazowania.