

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.10.75 (P. 184166)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.01.77

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP

C09b 23/14

Int. Cl.²

C09B 23/14

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Józef Mielicki, Janina Szwarc

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

Sposób otrzymywania nowych barwników styrylowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych barwników styrylowych trudno rozpuszczalnych w wodzie, lecz rozpuszczających się zarówno w hydrofilowych, jak i hydrofobowych rozpuszczalnikach organicznych.

Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku przedstawiono za pomocą ogólnego wzoru 1, w którym A oznacza grupę cyjanową, estryfikowaną grupę karboksylową albo grupę N,N-dwualkiloaminokarbonylową, B oznacza rodnik alifatyczny o 1–4 atomach węgla, grupę cyjanoalkilenową lub estryfikowaną grupę karboksyalkilenową, X₁ oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę metylową, metoksylową względnie etoksylową, X₂ oznacza atom wodoru albo X₁ i X₂ zamykają wspólnie sześcioczłonowy pierścień aromatyczny, Y oznacza atom wodoru albo grupę metylową, metoksylową lub etoksylową, R oznacza grupę alkilenową, a R₁ – grupę alkilową.

Omawiane barwniki różnią się od znanych barwników styrylowych obecnością ugrupowania



Stwierdzono, że rozpuszczalność omawianych barwników w hydrofilowych bądź hydrofobowych rozpuszczalnikach organicznych jest uzależniona od długości łańcuchów węglowych w resztach R i R₁ oraz w podstawniku B.

Sposobem według wynalazku przekształca się w pierwszej kolejności aminę o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, w aldehyd o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie. Syntezę aldehydu prowadzi się dowolnym znanym sposobem, korzystnie metodą Willsmeyer'a, działając na wspomnianą wyżej aminę w temperaturze 80°C dwumetyloformamidem w obecności tlenochlorku fosforu. Po zakończeniu syntezy aldehydu rozcieńcza się masę poreakcyjną wodą, przy czym aldehyd wydziela się w postaci oleju, który oddziela się od warstwy wodnej i poddaje następnie, ewentualnie po uprzednim wysuszeniu, kondensacji z dwunitrylem kwasu malonowego lub pochodną kwasu cyanooctowego.

Jako pochodne kwasu cyjanooctowego stosuje się w sposobie według wynalazku estry tego kwasu i alkoholi, zawierających 1–6 atomów węgla albo amidy tego kwasu, podstawione przy azocie resztami alifatycznymi, zawierającymi 1–4 atomów węgla. Proces kondensacji prowadzi się korzystnie w temperaturze wrzenia, w środowisku alkoholi takich, jak metanol lub etanol, w obecności środków redukujących, jak piperydyna. Otrzymuje się jaskrawe żółcienie, odznaczające się bardzo dobrymi trwałościami na światło oraz trwałościami termicznymi w granicach 2-3 do 5 w skali pięciostopniowej. Termiczne trwałości tych barwników zależą od rodzaju podstawników, zawartych w cząsteczce barwnika. Najwyższe trwałości termiczne posiadają barwniki, zawierające dużą ilość podstawników o długich łańcuchach.

Omawiane barwniki barwią hydrofobowe włókna syntetyczne, głównie poliestrowe, poliamidowe, octanowe i poliakrylonitrylowe z kąpeli wodnych metodą wyczerpywania lub napawania, suszenia i utrwalania termicznego, a także z kąpeli rozpuszczalnikowych, metodą napawania, suszenia i dogrzewania.

Do barwienia z kąpeli wodnych stosuje się otrzymywane sposobem według wynalazku barwniki w postaci zdyspergowanych proszków lub zawiesin, które przygotowuje się w taki sam sposób, jak proszki i zawiesiny barwników zawieszinowych. Przygotowane z tych proszków kąpiele względnie zawiesiny są bardzo trwałe i nie wykazują zjawiska aglomeracji ani wytrącania się barwników nawet po dłuższym ogrzewaniu kąpeli w temperaturze wrzenia.

Do barwienia z kąpeli rozpuszczalnikowych stosuje się omawiane barwniki w postaci proszków, nie zawierających środków dyspergujących albo w postaci roztworów o wysokiej koncentracji barwnika, wynoszącej do 30%. Sporządzanie z omawianych barwników roztworów o tak wysokim stężeniu jest możliwym dzięki bardzo dobrej rozpuszczalności tych barwników w rozpuszczalnikach organicznych, sięgającej w przypadkach długich łańcuchów węglowych w podstawnikach R, R₁ i B 400 g/l.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, z których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. Do 100 części dwumetyloformamidu wkrapla się podczas mieszania w temperaturze 0–5°C 30 części tlenochloru fosforu, po czym w temperaturze 10°C dodaje się do masy reakcyjnej 42,1 części estru dwuizohexyloвого kwasu 2-metoksy-5-metyloanilino-N,N-dwuooctowego. Całość ogrzewa się do temperatury 80°C i utrzymuje w tych warunkach w ciągu 4 godzin. Masę reakcyjną chłodzi się następnie do temperatury 40°C i wylewa na 40 części wody z lodem oraz zobojętnia amoniakiem do pH = 7–8. Wydzielony w postaci oleju aldehyd oddziela się od warstwy wodnej, przemywa wodą i suszy w temperaturze 40–50°C. Wyszuszony aldehyd rozpuszcza się w 60 częściach metanolu, dodaje do otrzymanego roztworu 8 części dwunitrylu kwasu malonowego oraz piperydynę w ilości około 1% w stosunku do masy reakcyjnej i ogrzewa całość w temperaturze wrzenia w ciągu 5 godzin. Z masy reakcyjnej wytrąca się żółty barwnik, który po ochłodzeniu masy odsąca się, przemywa metanolem i suszy.

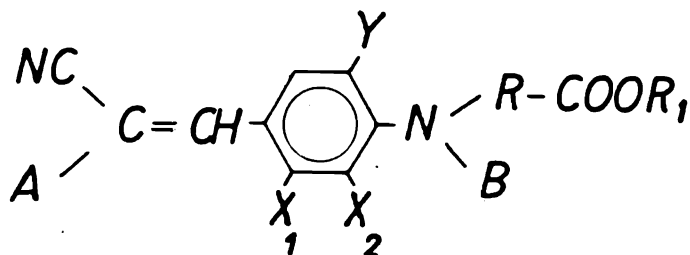
Postępując sposobem, opisanym w przykładzie I, przy użyciu jako związków wyjściowych amin aromatycznych oraz pochodnych kwasu malonowego lub cyjanooctowego, podanych poniżej w tabeli, otrzymuje się żółte barwniki o ogólnym wzorze 1. Przez odpowiedni dobór amin aromatycznych i pochodnych kwasu malonowego albo cyjanooctowego uzyskuje się barwniki o różnych rozpuszczalnościach w rozpuszczalnikach organicznych i różnych trwałościach termicznych.

Tabela

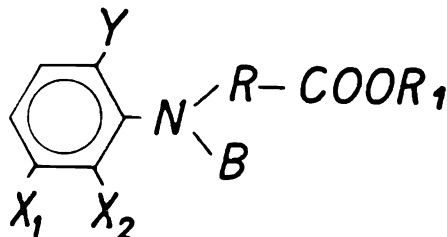
Przykład	Amina aromatyczna	Pochodna kwasu malonowego lub cyjanooctowego
II	ester butylowy kwasu anilino-N-cyanoetylo-N-octowego	dwunitryl kwasu malonowego
III	ester dwuetylowy kwasu 1-naftyloamino-N,N-dwuooctowego	cyjanooctan heksylu
IV	ester metylowy kwasu 3-metylo-N-etyloanilino-N-octowego	dwunitryl kwasu malonowego
V	ester dwubutylowy kwasu 2,5-dwumetoksyanilino-N,N-dwuooctowego	N,N-dwumetylocyjanacetamid
VI	ester dwuheksylowy kwasu 2,5-dwuetoksyanilino-N,N-dwuooctowego	dwunitryl kwasu malonowego
VII	ester butylowy kwasu N-butyloanilino-N-kapronowego	N,N-dwubutylocyjanacetamid
VIII	ester butylowy kwasu 3-chloro-N-etyloanilino-N-octowego	dwunitryl kwasu malonowego

Zastrzeżenia patentowe

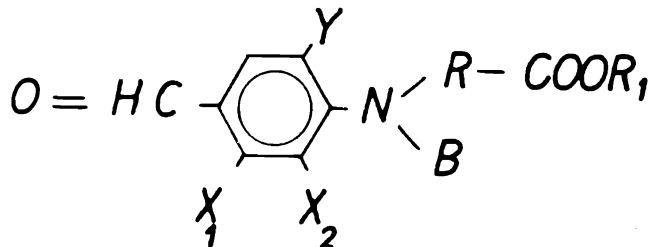
Sposób otrzymywania nowych barwników styrylowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza grupę cyjanową, estryfikowaną grupę karboksylową albo grupę N,N-dwualkiloaminokarbonylową, B oznacza rodnik alifatyczny o 1–4 atomach węgla, grupę cyanoalkilenową lub estryfikowaną grupę karboksyalkilenową, X_1 oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę metylową, metoksylową względnie etoksylową, X_2 oznacza atom wodoru albo X_1 i X_2 zamykają wspólnie sześciocząłowy pierścień aromatyczny, Y oznacza atom wodoru albo grupę metylową, metoksylową lub etoksylową, R oznacza grupę alkilenową, a R_1 – grupę alkilową, na drodze syntezy aromatycznych aldehydów dowolnym znanym sposobem, korzystnie metodą Willsmeyer'a, przez reakcję aminy aromatycznej z dwumetyloformamidem w obecności tlenochlorku fosforu i następnej kondensacji otrzymanego aldehydu z dwunitrylem kwasu malonowego lub pochodnymi kwasu cyanooctowego, z n a m i e n n y t y m, że jako związek wyjściowy w syntezie aromatycznych aldehydów stosuje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, a jako pochodne kwasu cyanooctowego w reakcji kondensacji z wytworzonymi w ten sposób aromatycznymi aldehydami o ogólnym wzorze 3, w którym symbole mają wyżej podane znaczenia, stosuje się estry kwasu cyanooctowego i alkoholi, zawierających 1–6 atomów węgla albo amidy tego kwasu, podstawione przy azocie resztami alifatycznymi, zawierającymi 1–4 atomów węgla.



wzór 1



wzór 2



wzór 3