

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64533

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.XI.1967 (P 123 646)

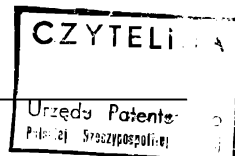
Pierwszeństwo: 21.XI.1966 dla zastrz. 4
16.X.1967 dla zastrz. 1 i 3
Szwajcaria

Opublikowano: 15.III.1972

Kl. 22 a, 57/00

MKP C 09 b, 57/00

UKD



Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania barwników perinonowych nierozpuszczalnych w wodzie

1

Przedmiotem niniejszego wynalazku są nowe barwniki perinonowe nierozpuszczalne w wodzie oraz sposób ich wytwarzania.

Stwierdzono, że otrzymuje się nowe, cenne barwniki perinonowe o wzorze 1, w którym Ar oznacza rodnik aromatyczny ewentualnie podstawiony, jedno X oznacza atom wodoru, a drugie X oznacza rodnik o wzorze 2, w którym A oznacza rodnik aromatyczny ewentualnie podstawiony, Y oraz Y₁ oznaczają atom tlenu lub siarki albo grupę iminową.

Barwniki perinonowe o wzorze 1 otrzymuje się jeżeli perinon o wzorze 3, w którym A ma wyżej podane znaczenie, jedno Z oznacza atom chlorowca lub grupę sulfonową, a drugie Z oznacza atom wodoru kondensuje się z azolem o wzorze 4, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, lub jeżeli kwas naftalenowy o wzorze 5, w którym X oznacza grupę o wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, lub bezwodnik tego kwasu kondensuje się z dwuaminą aromatyczną, której grupy aminowe stoją w stosunku do siebie w pozycji orto lub peri.

W chlorowcoperinonach lub sulfoperinonach, stosowanych jako surowce wyjściowe Ar oznacza na przykład grupę naftylenową lub najczęściej grupę fenylenową posiadającą jako podstawniki na przykład grupy alkilowe, fenyłowe lub alkoksylowe. Największe znaczenie mają więc perinony o wzorze 6, w którym R oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, fenyłową, alkoksylową, N-alkiloami-

2

nową, lub N,N-dwualkiloaminową, a Z posiada znaczenie podane poprzednio.

Te surowce wyjściowe otrzymuje się przez kondensację kwasu 4-chloro-, 4-bromo- lub 4-sulfonaftalenowego lub odpowiedniego bezwodnika z dwuaminą aromatyczną, której grupy aminowe stoją w stosunku do siebie w pozycji orto lub peri. Należą do nich na przykład:

- o-fenylenodwuamina,
- 1,2-dwuamino-4-metylobenzen,
- 1,2-dwuamino-2-metylobenzen,
- 1,2-dwuamino-2-metoksybenzen,
- 1,2-dwuamino-4-etoksybenzen,
- 1,2-dwuamino-2-etoksybenzen,
- 1,2-dwuamino-4-nitrobenzen,
- 1,2-dwuaminoneftalen,
- 2,3-dwuaminonaftalen,
- 1,8-dwuaminonaftalen,
- 1,2-dwuamino-4-chlorobenzen,
- 1,2-dwuamino-4-bromobenzen,
- 1,2-dwuamino-4-N-(etylo-, hydroksyetylo- lub acyloksyetylo-)benzen,
- 3,4-dwuamino-dwufenyl lub
- 1,2-dwuamino-4-N,N-dwuetyloaminobenzen.

Wychodząc z niepodstawionej o-fenylenodwuaminy otrzymuje się mieszaninę dwóch związków izomerycznych o wzorach 7 i 8.

Kondensując o-fenylenodwuaminę — zawierającą podstawniki w pierścieniu — z kwasem 4-chloro-4-bromo- lub 4-sulfonaftalowym otrzymuje się mie-

szaninę zawierającą 4 izomeryczne perinony.

Wymienione perinony kondensuje się z azolami, na przykład z 2-hydroksy- lub 2-amino-, najczęściej jednak z 2-mercaptobenzotiazolami, szczególnie o wzorze 9, w którym X_1 i X_2 oznaczają atomy chlorowców, grupy alkilowe, aloksylove, cyjanowe lub alkilosulfonylowe a Y_1 oznacza atom tlenu lub siarki albo grupę iminową.

Należy tu także wymienić 2-merkapto- względnie 2 hydroksy- lub 2-aminobenzoksazole.

Jako przykłady azoli należy wymienić:

2-mercaptobenzotiazol

2-merkapto-6-metylobenzotiazol

2-merkapto-6-metoksybenzotiazol

2-merkapto-5-chlorobenzotiazol

2-merkapto-6-chlorobenzotiazol

2-merkapto-6-cyjanobenzotiazol

2-merkapto-6-metylosulfonylobenzotiazol

2-merkapto-benzimidazol

2-aminobenzimidazol

2-aminobenzotiazol

2-hydroksybenzimidazol

2-hydroksybenzoksazol

2-mercaptobenzoksazol

Kondensacja chlorowco- lub sulfooperinonu z azolem przebiega korzystnie w obecności wodorotlenku lub węglanu metalu alkalicznego i w podwyższonej temperaturze, przeważnie w środowisku rozpuszczalnika organicznego na przykład alkoholu lub dwumetyloformamidu. Należy stosować co najmniej 1 mol związku metalu alkalicznego na 1 mol perinonu.

Kondensacja według drugiego wariantu niniejszego wynalazku przebiega odpowiednio w podwyższonej temperaturze, szczególnie w zakresie 80—200°C i przeważnie w środowisku rozpuszczalnika organicznego jak pirydyna, kwas octowy lodowaty, chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen, a także w wodzie pod ciśnieniem.

Nowe barwniki nadają się znakomicie do barwienia i drukowania różnych wyrobów szczególnie włókien i tkanin na przykład wykonanych z trójoctanu celulozy i z poliamidów, głównie jednak z aromatycznych poliestrów. Otrzymuje się wybarwienia o żywych odcieniach, odznaczające się doskonałą trwałością szczególnie na światło, sublimację i tarcie. Wybarwienia te nadają się także do dalszego uszlachetniania tak zwaną ogólnie metodą „permanent-press” jaką jest na przykład metoda „Koratron”. W wyniku takiej obróbki uszlachetniającej wybarwienia nabierają doskonałej odporności na wilgoć i na działanie wysokich temperatur.

Nowe barwniki używa się do farbowania w bardzo rozdrobnionej postaci i z dodatkiem środków dyspergujących takich jak mydła, ług posulfitowy lub syntetyczne środki piorące, względnie mieszaniny różnych zwilżaczy i dyspergatorów. Do farbowania najdogodniej jest używać barwnik w postaci specjalnie przygotowanego preparatu farbiarskiego zawierającego dyspergator i drobno zmielony barwnik. Przy rozcieńczaniu takiego preparatu wodą otrzymuje się drobną zawiesinę. Preparat barwnikarski można otrzymać w znany sposób, na przykład przez wytrącenie barwnika z kwasu siarkowego i zmie-

naftylo-metanodwusulfonowym. Inny sposób polega na mieleniu barwnika w wysokośprawnych młynach na sucho lub na mokro i z dodatkiem lub bez dodatku dyspergatorów.

Okazało się, że chcąc uzyskać silniejsze zabarwienie włókien polietylenowo-teneftalanowych należy dodać do kąpieli farbiarskiej środek spęczniający lub wykonać farbowanie pod ciśnieniem, w temperaturze powyżej 100°C, na przykład w 120°C. Jako środki spęczniające można stosować kwasy karboksylowe, na przykład kwas benzoesowy lub salicylowy, fenole, jak na przykład o- lub p-hydroksydwufenyl, chlorowcopochodne aromatyczne jak na przykład chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen lub trójchlorobenzen, fenylo-metylokarbinol lub dwufenyl. Farbowanie pod ciśnieniem przebiega korzystnie w słabo kwaśnej kąpieli, którą otrzymuje się przez dodanie słabego kwasu, na przykład kwasu octowego.

Nowe barwniki dzięki swojej odporności na alkalia nadają się także do farbowania tak zwaną metodą, „utrwalania na gorąco”. Według tej metody tkaninę przeznaczoną do farbowania impregnuje się w temperaturze nie wyższej niż 60°C wodną zawiesiną barwnika, zawierającą odpowiednio od 1 do 50% mocznika i środek zagęszczający, szczególnie alginian sodowy, po czym wyciska się. Czynność tę należy prowadzić tak, aby po wyciśnięciu w zaimpregnowanym materiale pozostała jeszcze ciecz farbiarska w ilości 50 do 100% licząc na ciężar użytego materiału.

W celu utrwalenia barwnika, zaimpregnowaną w ten sposób tkaninę suszy się najpierw, na przykład w strumieniu ciepłego powietrza, po czym ogrzewa do temperatury powyżej 100°C, na przykład leżącej w zakresie 180—220°C.

Szczególnie interesujące jest zastosowanie wyżej wymienionej metody „utrwalania na gorąco” do farbowania tkanin mieszanych wykonanych z włókien poliestrowych i celulozowych, szczególnie bawełny. W tym przypadku ciecz używana do nasycenia tkaniny oprócz barwników będących przedmiotem niniejszego wynalazku zawiera także inne barwniki nadające się do farbowania bawełny. Do tych ostatnich należą szczególnie barwniki kadziowe lub reaktywne, to znaczy te rodzaje barwników, które można utrwalić na włóknie celulozowym przez utworzenie wiązania chemicznego, jak na przykład barwniki zawierające rodniki chlorotrójazynowe lub chlorodwuazynowe.

W ostatnim przypadku do roztworu stosowanego do impregnowania tkaniny należy dodać środek wiążący kwas, na przykład węglan lub fosforan metalu alkalicznego względnie boran lub nadboran metalu alkalicznego albo ich mieszaniny. W wypadku stosowania barwników kadziowych, po utrwaleniu na gorąco tkaniny przesyconej zawiesiną barwników, konieczna jest obróbka końcowa. Obróbkę tę wykonuje się za pomocą wodnego, alkalicznego roztworu zawierającego środek redukujący stosowany zwykle przy farbowaniu barwnikami kadziowymi.

Ponieważ barwniki według niniejszego wynalazku w małym stopniu farbuja wełnę, nadają się więc doskonale do barwienia tkanin mieszanych, wykonanych z włókien poliestrowych i wełny.

Otrzymane wybarwienia poddaje się odpowiedniej obróbce końcowej, na przykład przez ogrzanie z wodnym roztworem niejonowego środka piorącego.

Zamiast impregnacji, do nanoszenia barwników można stosować także drukowanie. W tym celu używa się na przykład farbę drukarską, która oprócz środków pomocniczych stosowanych zwykle w drukarstwie jak zwiłzacz i zagęstniki zawiera drobnozdyspergowany barwnik zmieszany ewentualnie z jednym z wyżej wymienionych barwników do barwienia z mocznikiem. Zamiast mocznika lub łącznie z nim stosuje się dodatek jakiegoś środka wiążącego kwasy. Barwniki według niniejszego wynalazku można stosować także do barwienia w masie.

W poniższych przykładach części oznaczają części wagowe, a procenty — procenty wagowe, jeżeli nie podano inaczej. Temperatury podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 2,07 części perinonu otrzymanego przez kondensację bezwodnika kwasu 4-bromonaftalowego z o-fenylendwuaminą miesza się z 20 g dwumetyloformamidu, 1 częścią 2-merkaptobenzotiazolu i 1,85 częściami węgla sodowego i ogrzewa w ciągu 30 minut do wrzenia. Po ochłodzeniu wykrystalizowuje barwnik w postaci żółtych kryształów o brązowym odcieniu. Barwi on materiały poliestrowe na żywy, żółty kolor o odcieniu zielonym, odznaczającym się znakomitą światłotrwałością i odpornością na sublimację.

W poniższej tabeli wymieniono dalsze barwniki, które otrzymuje się ogrzewając perinony otrzymane z bezwodnika kwasu 4-bromonaftalowego i pochodnych o-fenylendwuaminy wymienionych w kolumnie I z azolami wymienionymi w kolumnie II. W kolumnie III podano odcienie wybarwień uzyskanych za pomocą tych barwników na włóknach poliestrowych.

Tabela

	I	II	III
1	1,2-dwuamino-4-metoksybenzen	2-merkaptobenzotiazol	żółty z odcieniem czerwonym
2	1,2- „ -4-metoksybenzen	2- „ -5-nitrobenzotiazol	„
3	1,2- „ -4-metoksybenzen	2- „ -5-metylobenzotiazol	„
4	1,2- „ -4-nitrobenzen	2- „ -5-metoksybenzotiazol	pomarańczowy
5	1,2- „ -4-chlorobenzen	2- „ -5-chlorobenzotiazol	żółty
6	1,2- „ -4-chlorobenzen	2- „ -5-nitrobenzotiazol	żółty z odcieniem zielonym
7	1,2- „ -4-metoksybenzen	2- „ -5-chlorobenzotiazol	pomarańczowy
8	1,2- „ -4-nitrobenzen	2- „ -benzotiazol	brązowo-żółty
9	1,2- „ -4-chlorobenzen	2- „ -benzotiazol	żółty
10	1,2- „ -4-metylobenzen	2- „ -benzotiazol	żółty
11	1,2- „ -4,5-dwumetoksybenzen	2- „ -benzotiazol	czerwono-pomarańczowy
12	1,2- „ -4,5-dwumetoksybenzen	2- „ -5-metoksybenzotiazol	„ „
13	1,2- „ -4-metoksybenzen	2- „ -benzotiazol	żółty
14	1,2- „ -benzen	2- „ -benzotiazol	żółty z odcieniem zielonym
15	1,2- „ -benzen	2- „ -benzotiazol	„ „ „
16	1,2- „ -4-metoksybenzen	2- „ -benzotiazol	żółty
17	1,2- „ -4-nitrobenzen	2- „ -benzotiazol	żółty z odcieniem zielonym
18	1,2-dwuamino-4-chlorobenzen	2-merkaptobenzotiazol	żółty z odcieniem zielonym
19	1,2- „ -4-metylobenzen	2- „ benzotiazol	brązowo-żółty
20	1,2- „ -4,5-dwumetoksybenzen	2- „ benzotiazol	czerwono-pomarańczowy
21	1,2- „ -4-metoksybenzen	2- „ benzoksazol	żółty
22	1,2- „ -4-nitrobenzen	2- „ benzoksazol	żółty o odcieniu zielonym
23	1,2- „ -4-chlorobenzen	2- „ benzoksazol	„ „ „
24	1,2- „ -4-metylobenzen	2- „ benzoksazol	żółty

	I			II	III
25	1,2-	„	-4-metoksybenzen	2-merkapt-5-chlorobenzoksazol	żółty
26	1,2-	„	-4-metoksybenzen	2- „ -5-chloro-6-nitrobenzen	brązowo-żółty
27	1,2-	„	-4-nitrobenzen	2-aminobenzotiazol	pomarańczowy
28	1,2-	„	-4-metoksybenzen	2- „ benzotiazol	żółty o odcieniu czerwonym
29	1,2-	„	-4-chlorobenzen	2- „ -5-chlorobenzoksazol	„ „ zielonym
30	1,2-	„	-4-metoksybenzen	2- „ -5-chlorobenzoksazol	„ „ czerwonym
31	1,2-	„	-4-metoksybenzen	2-hidroksybenzimidazol	żółty
32	1,2-	„	-4,5-dwumetylobenzen	2-merkaptobenzimidazol	żółty o odcieniu zielonym
33	1,2-dwuamino-4,5-dwumetylobenzen			2-merkaptobenzimidazol	żółty
34	1,2-	„	-4,5-dwumetylobenzen	2- „ benzotiazol	żółty o odcieniu zielonym
35	1,2-	„	-4,5-dwumetylobenzen	2- „ -5,6-dwumetylobenzimidazol	żółty
36	1,2-	„	-4-metoksybenzen	2- „ -5,6-dwumetylobenzimidazol	żółty o odcieniu czerwonym
37	1,2-	„	-4,5-dwumetylobenzen	2-aminobenzotiazol	żółty
38	1,2-	„	-4,5-dwumetylobenzen	2- „ benzoimidazol	żółty
39	1,2-	„	-4,5-dwumetylobenzen	2- „ -6-metylobenzotiazol	żółty o odcieniu czerwonym
40	1,2-	„	-4-metoksybenzen	2- „ benzoimidazol	żółty
41	1,2-	„	-4-metoksybenzen	2- „ -6-metylobenzotiazol	„
42	1,2-	„	-4-metoksybenzen	2- „ -6-etoksybenzotiazol	„
43	1,2-	„	-4,5-dwumetylobenzen	2-hidroksybenzoksazol	„
44	1,2-	„	-4-metoksybenzen	2- „ benzoksazol	„
45	1,2-	„	-4,5-dwumetoksybenzen	2-merkapt-5-nitrobenzimidazol	pomarańczowy
46	1,2-	„	-4,5-dwumetoksybenzen	2- „ -5-nitro-6-chlorobenzoksazol	żółto-brązowy
47	1,2-	„	-4-metoksybenzen	2- „ -5,6-dwumetoksybenzimidazol	pomarańczowy o odcieniu żółtym
48	1,2-	„	-4,5-dwumetoksybenzen	2- „ -5,6-dwumetoksybenzimidazol	pomarańczowy o odcieniu czerwonym

Przykład II. 5,54 części bezwodnika kwasu 4-bromonaftalowego w 80 częściach objętościowych dwumetyloformamidu, miesza się z 3,3 częściami 2-aminobenzotiazolu i 8 częściami sody i ogrzewa w ciągu 1 godziny do temperatury 160—170°. 4,3 części zielonych kryształów otrzymanych po ochłodzeniu rozpuszcza się w kwasie octowym lodowatym i ogrzewa w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną z roztworem sporządzonym przez rozpuszczenie 3 części 3,4-dwuaminoanizolu w 60 częściach lodowatego kwasu octowego. Po upływie 4 godzin roztwór studzi się. Barwnik krystalizuje w postaci zielono-żółtych kryształów. Barwi on poliestry na żywy, żółty kolor o odcieniu zielonym, odznaczający się znakomitą światłotrwałością i odpornością na sublimację. Przepis barwienia: 1 część barwnika otrzymanego według przepisu podanego

w części opisowej przykładu 1 miesza się z 2 częściami 50%-go wodnego roztworu soli sodowej kwasu dwunaftylometanodwusulfonowego, miele na mokro i suszy.

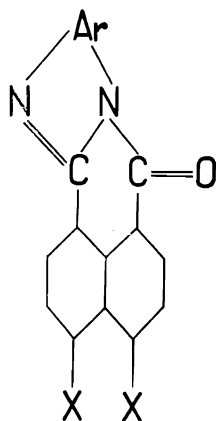
5 Otrzymany w ten sposób preparat barwnika miesza się z 40 częściami 10%-go wodnego roztworu produktu kondensacji alkoholu oktadecylowego z 20 molami tlenu etylenu po czym dodaje się 4 części 40%-go kwasu octowego. Całość rozcieńcza się wodą otrzymując 4000 części kąpieli farbiarskiej.

10 W kąpieli tej o temperaturze 50° zanurza się 100 części oczyszczonego materiału wykonanego z włókna poliestrowego, podgrzewa kapiel do temperatury 120°—130° w ciągu pół godziny i farbuje w tej temperaturze w ciągu 1 godziny w zamkniętym naczyniu. Bezpośrednio po tym materiał płucze się dokładnie. Otrzymuje się żywe, żółte wybarwienie

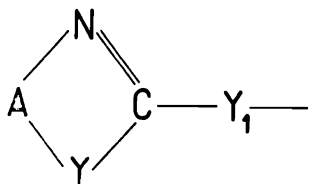
o odcieniu zielonym, odznaczające się znakomitą światłotrwałością i odpornością na sublimację.

Zastrzeżenia patentowe

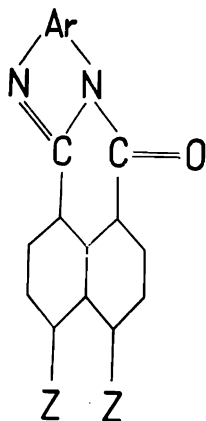
1. Sposób wytwarzania barwników perinonowych nierozpuszczalnych w wodzie o wzorze 1, w którym Ar oznacza rodnik aromatyczny ewentualnie podstawiony, jedno X oznacza atom wodoru, a drugie X oznacza rodnik o wzorze 2, w którym A oznacza rodnik aromatyczny ewentualnie podstawiony, Y oraz Y₁ oznaczają atom tlenu lub siarki albo grupę iminową, **znamienny tym**, że perinon o wzorze 3, w którym A ma wyżej podane znaczenie, jedno Z oznacza atom chlorowca lub grupę sulfonową a drugie Z oznacza atom wodoru, kondensuje się z azolem o wzorze 4, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, lub kwas naftalowy



Wzór 1



Wzór 2



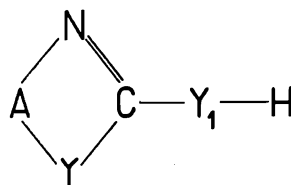
Wzór 3

o wzorze 5, w którym X oznacza grupę o wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, lub bezwodnik tego kwasu, kondensuje się z dwuaminą aromatyczną, której grupy aminowe stoją w stosunku do siebie w pozycji orto lub peri.

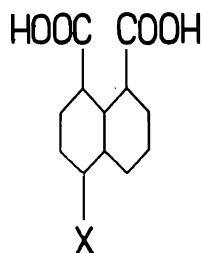
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że do kondensacji stosuje się perinon o wzorze 6, w którym R oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, fenyłową, alkoksylową, N-alkiloaminową lub N,N-dwualkiloaminową, a Z posiada znaczenie podane w zastrz. 1.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że do kondensacji stosuje się azol o wzorze 9, w którym X₁ i X₂ oznaczają atomy wodoru lub chlorowców, grupy alkilowe lub alkoksylowe.

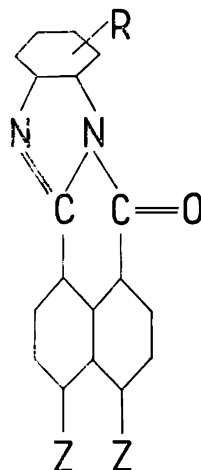
4. Sposób według zastrz. 1 i 3 **znamienny tym**, że stosuje się związki o podanych wzorach, w których Y₁ oznacza atom siarki.



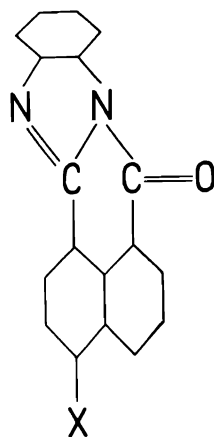
Wzór 4



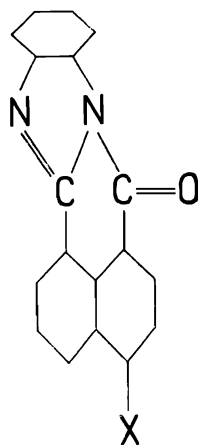
Wzór 5



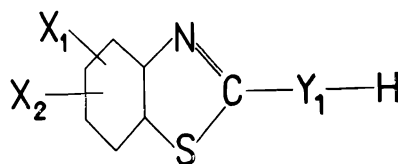
Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8



Wzór 9