

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64265

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.II.1967 (P 118 918)

Pierwszeństwo: 16.I.1967 dla zastrz. 2
Wielka
Brytania

Opublikowano: 15.XII.1971

Kl. 39 b⁵, 53/04

MKP C 08 g, 53/04

UKD

Właściciel patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób barwienia w masie syntetycznych poliestrów liniowych

1 Wynalazek dotyczy sposobu barwienia w masie syntetycznych poliestrów liniowych, zwłaszcza politereftalanu etylenowego.

Wiadomo, że substancja barwiąca poliestry liniowe w masie powinna być odporna na względnie wysokie temperatury rzędu do 290°C oraz powinna być mało lotna w warunkach barwienia i dalszej obróbki, gdyż w przeciwnym razie barwnik ulegnie rozkładowi lub będzie sublimować powodując, np. w procesie przędzenia ze stopu nierównomierne zabarwienie masy. Poza tym wytwarzane z poliestru tkaniny poddawane plisowaniu i innym procesom cieplnym będą zmieniały odcień barwy. Stosowanie pigmentów nieorganicznych do barwienia w masie poliestrów wymaga 5 użycia dość dużej ilości pigmentów, co powoduje znaczne obniżenie własności fizycznych wybarwionego poliestru. Jak wiadomo z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 3104233, mała ilość barwników organicznych znalazła zastosowanie do barwienia poliestrów w masie, 10 ponieważ barwniki organiczne są na ogół mało odporne na temperatury stosowane podczas stapiania i dalszej obróbki poliestrów.

W wymienionym opisie patentowym podano grupę aromatycznych związków cyklicznych odpowiednich do barwienia poliestrów w masie z tym zastrzeżeniem, że barwniki te nie mogą zawierać w cząsteczce podstawników powodujących rozpuszczalność barwnika w wodzie oraz grup karbo-

2 nylowych, ponieważ podstawniki te powodują nie-
trwałość barwnika w temperaturze stopionego poliestru. Barwniki zawierające takie podstawniki są stosowane do powierzchniowego barwienia tworzywa poliestrowego, np. włókna z wodnych kąpieli farbiarskich.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że grupa barwników policyklicznych zawierających niższe grupy hydroksyalkilowe, hydroksyalkoksyłowe i alkilowe jest szczególnie trwała w temperaturach stosowanych podczas barwienia poliestrów w masie 10 a uzyskane wybarwienia mają dużo lepszą trwałość na czynniki zewnętrzne, również w temperaturach podwyższonych, niż wybarwienie włókna tymi samymi barwnikami z kąpieli farbiarskiej.

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia w masie syntetycznych poliestrów liniowych polegających na zastosowaniu jako substancji barwiącej jednego lub więcej barwników o ogólnym wzorze 1, w którym D oznacza rodnik policyklicznego barwnika zawierający co najmniej cztery skondensowane pierścienie i nie zawierający jako podstawników grup sulfonowych, X oznacza bezpośrednie wiązanie lub atom tlenu, siarki, grupę 15 o wzorach —COO—, —CONH— lub o wzorze —CONR— w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy lub niższy rodnik hydroksyalkilowy, Y oznacza niższy rodnik hydroksyalkilowy lub niższy rodnik hydroksyalkoksyalkilowy, a symbol m oznacza wartość liczbową 1 do 3. 20 30

Jako przykłady rodników oznaczonych symbolem R wymienia się rodnik metylowy, etylowy, propylowy, butylowy, β -hydroksyetylowy i β - lub γ -hydroksypropylowy.

Jako przykłady rodników oznaczonych symbolem Y wymienia się rodniki hydroksyalkilowe, takie jak rodnik β -hydroksyetylowy, β - albo γ -hydroksypropylowy, β , γ -dwohydroksypropylowy i β -, γ - albo 5-hydroksybutylowy, oraz rodniki hydroksyalkoksyalkilowe, takie jak rodnik β -(β' -hydroksyetoxy)-etylówy i β - albo γ -(β' -hydroksyetoxy)-propylówy.

Każda grupa —(X—Y) jest przyłączona do atomu węgla lub azotu w skondensowanych pierścieniach, występujących w rodniku barwnikowym o symbolu D, który stanowi układ policykliczny w barwnikach policyklicznych i zawiera co najmniej 4, korzystnie 4—9 skondensowanych pierścieni karbocyklicznych, korzystnie benzenowych i/lub heterocyklicznych, przy czym rodnik barwnikowy ewentualnie zawiera podstawniki występujące zwykle w tego typu barwnikach, z wykluczeniem grup sulfonowych, takie jak atomy chloru, bromu, niższe rodniki alkilowe, np. rodnik metylowy, niższe rodniki alkoksylowe takie jak rodnik metoksyłowy, grupy wodorotlenowe, aminowe, niższe alkiloaminowe, takie jak metyloaminowe, etyloaminowe, dwumetyloaminowe i dwuetyloaminowe lub grupy acyloaminowe, takie jak acyloaminowe pochodne niższych alifatycznych kwasów karboksylowych, takie jak grupy: acetyloaminowa, propionyloaminowa lub pochodne monocyklicznych arylowych kwasów karboksylowych takie jak grupa benzoiloaminowa. Korzystnie symbol D oznacza rodnik barwnikowy, taki jak benzantronowy, 1',9'-antrapirydonowy, 1',9'-antrapirymidynowy, izotiazoloantronowy, pirazoloantronowy, 3',4'-ftaloiloakrydonowy, dwubenzantronowy, izodwubenzantronowy, trójfendwuoksazynowy albo dwuimidowy kwasu naftaleno-1,4,5,8-czterokarboksylowego.

Określenie „niższy” dotyczy rodników alkilowych i alkoksylowych o nie więcej niż 4 atomach węgla.

W sposobie według wynalazku proces dogodnie prowadzi się przez wprowadzenie jednego lub kilku z wymienionych barwników do syntetycznych poliestrów liniowych w znany sposób, stosowany w technice barwienia w masie. Na ogół barwnikami w postaci subtelnie rozdrobnionej powleka się wiórki poliestru przez wymieszanie w mieszarce bębnowej, a następnie zabarwioną mieszaninę stapia się i przędzie włókno lub formuje przedmioty stałe. Korzystnie proces mieszania prowadzi się stosując zawieszinę barwnika w lotnej cieczy np. w wodzie lub alkoholu, albo wprowadzając ciecz zwilżającą do mieszarki bębnowej podczas mieszania barwnika z polimerem, po czym wprowadzoną ciecz usuwa się przez odparowanie przed stopieniem mieszanki.

Sposobem według wynalazku można również barwić poliestr w masie podczas jego wytwarzania, np. przez ogrzewanie mieszaniny składników tworzących polimer, takich jak kwas tereftalowy lub ftalan dwumetylowy i glikol np. glikol etylenowy, po uprzednim dodaniu do jednego ze skład-

ników jednego albo kilku wymienionych barwników, lub przez ogrzewanie monomerów do wytworzenia polimeru o niskim ciężarze cząsteczkowym, wprowadzenie barwnika w tym stadium polimeryzacji i ogrzewanie aż do osiągnięcia wymaganego stopnia polimeryzacji.

Jako przykłady syntetycznych polimerów liniowych, które można barwić sposobem według wynalazku, wymienia się poliestry otrzymane przez poddanie reakcji kwasu tereftalowego lub jego estrów z glikolami o wzorze $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, w którym x oznacza wartość liczbowa 2 — 10 lub z 1,4-dwu-(hydroksymetylo)-cykloheksanem.

Określeniem syntetyczne polimery liniowe objęte są także kopoliestry tych poliestrów, przy czym tego rodzaju kopoliestry otrzymuje się przez zastąpienie części kwasu tereftalowego innym kwasem dwukarboksylowym albo kwasem hydroksykarboksylowym i/lub przez zastąpienie części glikolu innym glikolem.

Szczególnie korzystną grupę barwników stosowanych w sposobie według wynalazku stanowią barwniki określone wzorem 2, w którym Y' oznacza niższy rodnik hydroksyalkilowy, a pierścienie benzenowe ewentualnie mają podstawniki, takie jak atomy chloru, bromu, niższe rodniki alkilowe lub niższe rodniki alkoksylowe.

Barwniki o ogólnym wzorze 1, w którym D, X, Y i m mają wyżej podane znaczenie, stosowane w sposobie według wynalazku, otrzymuje się w znany sposób przez wprowadzenie do barwników policyklicznych grup o wzorze —X—Y, w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie.

Barwniki o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki otrzymuje się przez poddanie reakcji soli sodowej odpowiedniego barwnika zawierającego grupy hydroksylowe lub merkaptanowe, z odpowiednim halogenoalkanolem. Dwuimid kwasu naftaleno-1,4,5,8-czterokarboksylowego otrzymuje się przez poddanie reakcji bezwodnika kwasu naftaleno-1,4,5,8-czterokarboksylowego, ewentualnie zawierającego podstawniki, z odpowiednim aminoalkoholem. Barwniki o wzorze 1, w którym X oznacza rodnik o wzorze —COO— wytwarza się przez poddanie reakcji soli sodowej odpowiedniego barwnika zawierającego grupę kwasu karboksylowego z chloroalkanolem o wzorze Cl—Y. Barwniki o wzorze 1, w którym X oznacza grupę o wzorze —CONH— lub o wzorze —CONR— wytwarza się przez działanie chlorkiem tionylu na barwnik zawierający grupę karboksylową i poddanie otrzymanego chlorku kwasowego reakcji z odpowiednią aminą o wzorze H_2NY albo o wzorze $\text{NHR}—\text{Y}$.

Wybarwienia otrzymane sposobem według wynalazku wykazują dobrą trwałość na pranie, parowanie pod ciśnieniem, wtórne barwienie kwasowe, pot, suche pranie, suchą obróbkę na gorąco, np. w procesach układania fałd oraz odporność na światło. Sposobem według wynalazku otrzymuje się wybarwienia o intensywnych odcieniach, bez pogarszania właściwości syntetycznych poliestrów liniowych lub otrzymanych z nich włókien.

Przytoczone przykłady, w których części ozna-

czają części wagowe, wyjaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 1 część sproszkowanego 3-(β -hydroksyetyloksy)-benzantronu miesza się w mieszarce bębnowej z 100 częściami politereftalanu etylenu w postaci wiórków, po czym otrzymaną mieszaninę przedzie się ze stopu w znany sposób, uzyskując przedzę o jasno zielonkawo-żółtym zabarwieniu i doskonałej trwałości.

Przykład II. 1 część 10-(β -hydroksyetyloksy)-3',4'-ftaloiloakrydonu i 3 części β -etoksyetanolu miesza się w mieszarce bębnowej z 100 częściami politereftalanu etylenu w postaci granulatu aż do powstania jednorodnej mieszaniny. Mieszaninę suszy się w temperaturze 120°C, pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie stapia i przedzie ze stopu, otrzymując przedzę o głębokim czerwono-fioletowym zabarwieniu i doskonałej trwałości.

Barwnik 10-(β -hydroksyetyloksy)-3',4'-ftaloiloakrydon otrzymuje się przez ogrzewanie kwasu 1-[p-(β -hydroksyetyloksy)-anilino]-antrachinono-2-karboksyowego z chlorkiem benzoilu w środowisku o-dwuchlorobenzenu.

Przykład III. 1 część sproszkowanego pigmentu trójfenyldwuoksazyny zawierającego dwie grupy β -hydroksyetylowe miesza się w mieszarce bębnowej z 100 częściami politereftalanu etylenu w postaci granulatu aż do otrzymania jednorodnej mieszaniny, po czym stapia się i przedzie ze stopu, otrzymując przedzę o głębokim fioletowym odcieniu i doskonałej trwałości.

Barwnik trójfenyldwuoksazynowy otrzymuje się przez kondensację 3-amino-9(N)- β -hydroksyetylokarbazolu z chloranilem, w proporcji molowej 2:1, a następnie cyklizację otrzymanego produktu przez ogrzewanie z bezwodnym chlorkiem żelazowym w środowisku nitrobenzenu.

Przykład IV. 1 część 6-anilino-3-(β -hydroksyetylo)-1',9'-antrapirydonu i 3 części β -etoksyetanolu miesza się w mieszarce bębnowej z 100 częściami politereftalanu etylenu w postaci granulatu aż do otrzymania jednorodnej mieszaniny. Zabarwioną mieszaninę suszy się w temperaturze 120°C, pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie stapia i przedzie ze stopu, otrzymując przedzę o karmazynowym odcieniu i doskonałej trwałości.

Barwnik 6-anilino-3-(β -hydroksyetylo)-1',9'-antrapirydon otrzymuje się przez acetylację 4-bromo-1-(β -hydroksyetyloamino)-antrachinonu, a następnie cyklizację i poddanie otrzymanego 6-bromo-3-(β -hydroksyetylo)-1',9'-antrapirydonu reakcji z aniliną.

Zamiast 6-anilino-3-(β -hydroksyetylo)-1',9'-antrapirydonu użytego w powyższym przykładzie, zastosowano dwu-(β -hydroksyetylo)-imid kwasu 2,6-dwuaniilinonaftaleno-1,4,5,8-czterokarboksylowego, otrzymując przedzę zabarwioną na żywy odcień błękitny.

Dwu-(β -hydroksyetylo)-imid kwasu 2,6-dwuaniilinonaftaleno-1,4,5,8-czterokarboksylowego otrzymano przez poddanie reakcji bezwodnika kwasu 2,6-dwuchloronaftaleno-1,4,5,8-czterokarboksylowego z β -hydroksyetyloaminą, w środowisku kwasu octowego lodowatego, a następnie z aniliną, w celu wymiany atomów chloru na grupy anilinowe.

Przykład V. Zamiast barwników zastosowanych w przykładzie IV użyto oddzielnie 16-(β , γ -dwyhydroksypropoksy-17,-hydroksydwubenzantron i 16,17-dwu-(β , γ -dwyhydroksypropoksy)-dwybenzantron, otrzymując przedzę o zabarwieniu odpowiednio czerwono-granatowym i zielonkawo-granatowym i doskonałych własnościach trwałości.

Barwniki użyte w tym przykładzie otrzymano w sposób opisany w niemieckim opisie patentowym nr 761553, rozdzielając otrzymane produkty reakcji przez frakcjonowaną krystalizację z o-dwuchlorobenzenu.

Przykład VI. 100 części dwumetylotereftalanu, 71 części glikolu etylenowego i 0,05 części octanu manganowego miesza się w temperaturze 197°C w ciągu 4 godzin, oddestylowując jednocześnie około 33 części metanolu, po czym do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się mieszaninę 0,04 części kwasu fosforowego, 0,04 części trójtlenku antymonu i 1 część dwu-(β -hydroksyetyloimidu) kwasu 2,6-dwuaniilinonaftaleno-1,4,5,8-czterokarboksylowego, uprzednio wymieszaną w młynku kulowym w ciągu 30 minut, z 4 częściami glikolu etylenowego. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej podwyższa się do 270°C, obniżając jednocześnie ciśnienie do 0,3 mm Hg i miesza w tych warunkach w ciągu 6 godzin, oddestylowując w tym czasie nadmiar glikolu etylenowego. Ze stopionej masy przedzie się włókna w znany sposób, otrzymując przedzę zabarwioną na żywy odcień błękitny i o doskonałej trwałości.

Zamiast barwnika użytego w powyższym przykładzie zastosowano oddzielnie niżej wymienione barwniki, otrzymując w każdym przypadku doskonałe własności trwałości. Do prób użyto następujące barwniki: Imid dwu- β -hydroksyetylowy kwasu 2,6-dwu-(o-,m- lub p-toluidyno)-naftaleno-1,4,5,8-czterokarboksylowego, imid dwu- β -hydroksyetylowy kwasu 2,6-dwu-[o-,m- lub p-(chloro- albo bromo)-anilino]-naftaleno-1,4,5,8-czterokarboksylowego, imid dwu- β - albo γ -hydroksypropylowy kwasu 2,6-dwu-(o-,m-, lub p-metoksyanilino)-naftaleno-1,4,5,8-czterokarboksylowego, imid dwu- γ -hydroksy-n-butylowy kwasu 2,6-dwuaniilinonaftaleno-1,4,5,8-czterokarboksylowego i imid dwu-[β -(β -hydroksyetyloksy)-etylowy] kwasu 2,6-dwuaniilinonaftaleno-1,4,5,8-czterokarboksylowego.

Powyższe barwniki otrzymano przez kondensację bezwodnika kwasu 2,6-dwuchloronaftaleno-1,4,5,8-czterokarboksylowego z odpowiednią hydroksyalkiloaminą, w środowisku kwasu octowego, a następnie reakcję otrzymanego dwuimidu z odpowiednią, podstawioną aniliną, użytą w nadmiarze.

Przykład VII. 1 część sproszkowanego dwu-(β -hydroksyetyloimidu) kwasu 2,6-dwuaniilinonaftaleno-1,4,5,8-czterokarboksylowego miesza się w mieszarce bębnowej z 100 częściami rozdrobnionego poliestru otrzymanego z glikolu etylenowego i α , β -dwu-(4-karboksyfenoksy)-etanu i otrzymaną mieszaninę stapia się i przedzie ze stopu, otrzymując przedzę o żywym błękitnym zabarwieniu i doskonałej trwałości.

Przykład VIII. 1 część sproszkowanego 3-(β -

-hydroksyetylomerkapto)-benzantronu miesza się w mieszarce bębnowej z 100 częściami politereftalanu etyleny w postaci wiórków, po czym stapia się i przędzie ze stopu, otrzymując przędzę o żywym zielonkawo-żółtym odcieniu i doskonałej trwałości.

Barwniki użyte w powyższym przykładzie otrzymuje się przez ogrzewanie wodnego roztworu soli sodowej 3-merkaptobenzantronu z chlorohydryną etylenową w obecności węglanu sodowego, w temperaturze 80°C.

Przykład IX. Zamiast barwnika użytego w przykładzie VIII zastosowano oddzielnie ester β-hydroksyetylowy kwasu izotiazoloantrono-3-karboksylowego, izotiazoloantrono-3-karbo-N-(β-hydroksyetylo)-amid, izotiazoloantrono-3-karbo-N-(β-hydroksyetylo)-amid i izotiazoloantrono-3-karbo-N,N-dwu-(β-hydroksyetylo)-amid. Otrzymano przędzę o żywym żółtym zabarwieniu i doskonałej trwałości.

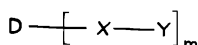
Pierwszy z wyżej wymienionych barwników, zastosowanych w przykładzie, otrzymano przez ogrzewanie soli sodowej kwasu izotiazoloantrono-3-karboksylowego z chlorohydryną etylenową, natomiast pozostałe barwniki otrzymano przez ogrzewanie kwasu izotiazoloantrono-3-karboksylowego z chlorkiem tionylu i poddanie otrzymanego chlor-

ku kwasowego reakcji odpowiednio z N-metylo-N-(β-hydroksyetylo)-aminą, β-hydroksyetyloaminą i dwu-(β-hydroksyetylo)-aminą.

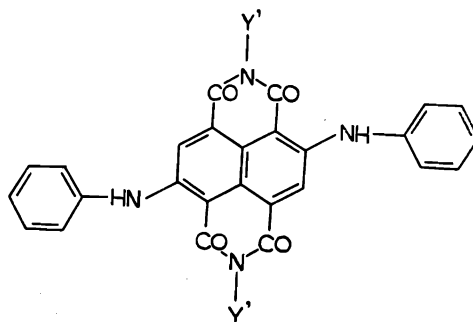
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób barwienia w masie syntetycznych poliestrów liniowych zwłaszcza politereftalanu etyleny, **znamienny tym**, że jako barwnik stosuje się jeden lub kilka barwników o ogólnym wzorze 1, w którym D oznacza rodnik policyklicznego barwnika zawierający co najmniej cztery skondensowane pierścienie i nie zawierający jako podstawników grup sulfonowych, X oznacza bezpośrednie wiązanie lub atom tlenu, siarki, grupę o wzorach COO, CONH lub o wzorze CONR, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy lub niższy rodnik hydroksyalkilowy, Y oznacza niższy rodnik hydroksyalkilowy, lub niższy rodnik hydroksyalkoksyalkilowy a symbol m oznacza wartość liczbowa 1 do 3.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako barwnik stosuje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym Y' oznacza niższy rodnik hydroksyalkilowy, a pierścienie benzenowe ewentualnie mają podstawniki, takie jak atomy chloru, bromu, niższe rodniki alkilowe lub niższe rodniki alkoksylowe.



WZÓR 1



WZÓR 2