



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 248253

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) B₁

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 12. 03. 79
(21) PV 1668-79
(89) 145 022, DD
(32)(31)(33) 05 04 78 (WP C 09 B/204 587), DD

(51) Int. Cl.⁴

C 09 B 46/00,
C 09 B 69/10

(40) Zveřejněno 17. 07. 86
(45) Vydáno 28. 09. 87

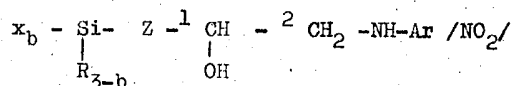
(75)
Autor vynálezu

HORN GÜNTHER, NÜNCHRITZ,
HIRSCH BODO prof.dr., GRAUPA,
REUTER HELMUT dr., DRAŽDANY (DD)

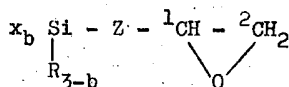
(54)

Způsob výroby organokřemičitých nitrobarviv

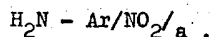
Organokřemičitá nitrobarviva obecného vzorce



a mají použití také ve formě tónovacích past pro barvení polymerních organických nebo anorganických sloučenin, zejména pro silikonové produkty a rovněž jako relativní barvivo pro připozená i syntetická vlákna. Jejich přednost spočívá v možnosti vestavení barvicích složek do molekuly polymeru homeopolární vazbou. Výroba organokřemičitých nitrobarviv je lehko proveditelná reakcí silanu nebo siloxanu obecného vzorce



s nitroaniliny obecného vzorce



kde X znamená stejné nebo rozdílné hydrolyzovatelné radikály nebo siloxanovou skupinu a Z značí alkylenovou skupinu nebo alkylenovou skupinu obsaženou v cyklu.

Название изобретения

Кремнийсодержащие нитрокрашители

Область применения изобретения

Изобретение касается кремнийсодержащих нитрокрашителей для крашения полимерных органических соединений и особенно для крашения силиконовых продуктов, а также неорганических материалов и реактивных красителей для синтетических или натуральных волокон растительного или животного происхождения. Красители могут быть встроены в полимерную молекулу или нанесены соответственно на волокна без дополнительного фиксирования.

Характеристика известных технических решений

Бонжур (Диссертация, 1970, Технический Университет Цюрих) и Хашимото (Якагаки Зэсси, 80 (1960), 1399-1404) описывают получение азокрасителей на основе триметилсилиланилинов реакцией этих соединений кремния с диазотированными ароматическими аминами. Красители на этой основе не могут удерживаться на окрашиваемых субстратах по причине неактивных метильных групп у атома кремния и поэтому не получили никакого промышленного значения.

Красители, которые содержат трис-(триметилсилокси)-силилалкиламиновой радикал, приведены в описаниях изобретений к патентам США 3 888 891, 3 963 744 и 3 981 859. При этом речь идет в основном о хинон-, индиго-, тиюиндиго-, фталоцианин- и азокрасителях. Исходя из того, что для получения трис-(триметилсилокси)-силилалкиламина требуется проводить дорогие реакции и выход этого силлага очень мал, красители на их основе также по причине неактивности силоксигрупп нашел применение только в ограниченном объеме для крашения определенных полисилоксанов.

Кремнийсодержащие красители, которые уже обладают гидролизуемой, способствующей удерживанию группой описаны, например, в описаниях изобретений к патентам США 2 925 313, 2 927 839, 2 931 693, 2 934 459, 2 955 898, 2 955 899 и 2 963 338. При этом для получения азокрасителей были использованы

ариламино- или аминоксилалкилалкоксисиланы в качестве кремнийсодержащих исходных компонентов. Эти красители показывают хорошую стойкость на стекловолокне, на натуральных волокнах, например, на шерсти, на шелке и на хлопчатобумажном волокне, и на синтетических волокнах. Их недостатком является также сложное и дорогое получение исходного кремнийсодержащего аминосоединения.

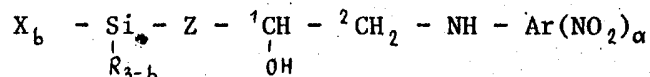
Кремнийсодержащие нитрокрасители до сих пор в литературе не были описаны.

Цель изобретения

Целью изобретения является получение до сих пор неизвестных красителей простым способом, из легкодоступного сырья и с хорошими выходами. Красящие компоненты должны быть по возможности связаны с полимерными структурами гомеополлярными связями. Далее, красители должны по своей стойкости к силиконам отвечать самым высоким и специфическим требованиям и долговечно окрашивать полимерные материалы и особенно силиконовые продукты.

Изложение сущности изобретения

Было найдено, что кремнийсодержащие нитрокрасители общей формулы



способны долговечно окрашивать полимерные и особенно силиконовые материалы, удовлетворяя при этом таким предъявляемым к силиконам специфическим требованиям как, например, термостабильность.

В общей формуле индексы обозначают:

X = одинаковые или различные гидролизуемые группы или силоксановые радикалы,

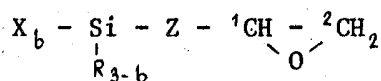
Z = двухвалентный алкильный радикал с 2-10 атомами углерода, который может заканчиваться атомами кислорода, а также содержать циклические звенья, причем ¹C так же как и ²C могут образовывать части кольца циклоалкила,

R = одновалентный органический радикал,

Ar = замещенный или незамещенный ароматический радикал,

a и b = целые числа от 1 до 3.

Предлагаемый способ получения новых кремнийсодержащих нитрокрасителей очень прост и реализуется реакцией силанов или силоксанов общей формулы:



с нитроанилинами общей формулы:



Значения индексов X, Z, R, Ar, a и b уже приведены выше. По этой реакции эпоксифункциональные силаны или силоксаны смешиваются с нитроанилинами и нагреваются до кипения. Исходные количества выбираются так, чтобы в реакционной смеси эпокси- и аминогруппы находились в стехиометрическом соотношении. Реакция протекает количественно и без затруднений. Поскольку силан или силоксан трудно образуют совместные растворы с нитроанилином, можно проводить реакцию в растворителях таких как, например, метанол, этанол, ацетон, диметилформамид, сложные алкильные эфиры карбоновых кислот, бензол или толуол. Добавка катализаторов не является необходимой. Так как при реак-

ции, согласно изобретению, функциональные группы у атома кремния сохраняются, возможно также использование силиконовых частичных конденсатов в качестве исходных соединений, ведущих в свою очередь к продуктам, которые далее используются как оттеночные пасты.

Нитрокрашители, согласно изобретению, встроенные в силиконовую молекулу посредством гомеоплярной связи, пригодны кроме окрашивания полисилоксанов и органических полимеров и для окрашивания силиконовых наполнителей, причем гидролизуемые группы у атома кремния образуют с окрашиваемыми материалами гомеоплярные связи, которые предполагают особенно высокую устойчивость крашения как, например, миграционную и светостойчивость.

Далее, нитрокрашители, согласно изобретению, пригодны в качестве реактивных красителей для таких натуральных и синтетических волокон как шерсть, шелк; хлопок, регенерированные волокна, полиамидные, полиэфирные волокна и т.д., так как имеющиеся в молекуле красителя реакционные группы образуют с субстратом гомеоплярную связь.

Примеры осуществления изобретения

Пример 1

27,6 весовой части 4-нитроанилина растворяют при нагревании в 300 весовых частях этанола и смешивают с 51,8 весовой части 3-глицидоксипропилтриметоксисилана. Смесь кипятят 4 час. с обратным холодильником и затем отгоняют растворитель, при этом получается желто-красный краситель.

1 г полученного таким образом красителя смешивают с 50 г пасты, состоящей из 100 весовых частей α - ω -полидиметилсилоксанпиола и 50 весовых частей аморфной двуокиси кремния. После хорошего перемешивания пасты с 2 г сшивающей жидкости, состоящей из 80 весовых частей тетраэтоксисилана и 20 весовых частей дибутилдилаурата олова, через 48 час. выдерживания при комнатной температуре получается окрашенный в желтый цвет силиконовый каучук, который не теряет своей окраски и через 10 час. нагревания при 180°C.

Пример 2

36,6 весовой части 2,4-динитроанилина добавляют постепенно к 56 весовым частям 3-глицидоксипропилтриэтоксисилана, нагретого до 150°C. По окончании добавления реакционную смесь выдерживают еще 5 час. при 200°C и охлаждают, при этом получается коричневый краситель.

Приготавливают 5%-ный раствор красителя в этаноле, в который соответственно на 5 мин. погружают хлопчатобумажное, шерстяное, шелковое, полиамидное, полиэфирное волокна и стекловолокно. Выкрашенные волокна промывают затем этанолом и водой. По такому способу получают окрашенные в желтый цвет волокна, отличающиеся высокой светостойкостью.

Пример 3

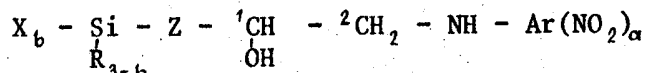
24,6 весовой части β -3,4-эпоксициклогексилэтилтриметоксисилана смешивают с 18,4 весовой частью 2,4-динитроанилина и нагревают 2 час. при 180°C. Вакуумной разгонкой отделяют 4,8 г не вошедшего в реакцию β -3,4-эпоксициклогексилэтилтриметоксисилана. Остаток промывают этанолом и отфильтровывают, при этом получается желто-коричневый порошок.

1 г этого нитрокрашителя смешивают с 100 г 70%-ного толуольного раствора пространственного сшитой метилфенилсиликоновой смолы. Раствор силиконовой

смолы просушивают в форме при 80°C и затем отверждают около 3 час. при 250°C. В результате получается прозрачная отливка силиконовой смолы желтого цвета.

Формула изобретения

1. Способ получения новых кремнийсодержащих нитрокрашителей для окрашивания органических полимеров или органосилоксанов, а также реактивных красителей для натуральных и синтетических органических волокон или для неорганических материалов, общей формулы:



где окрашивающий компонент связан с атомом кремния гомеоплярными связями и индексы обозначают:

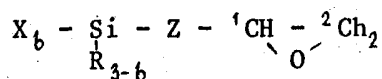
X = одинаковые или различные гидролизуемые группы или силоксановый радикал,

Z = алкиленовый радикал с 2-10 атомами углерода, который может обрываться атомами кислорода, а также содержать циклические звенья, и ¹C так же как и ²C могут образовывать части циклоалкильного кольца,

R = одновалентный органический радикал,

Ar = замещенный или незамещенный "фенил" - радикал,
a, b = целые числа от 1 до 3,

отличающийся тем, что силаны или силоксаны общей формулы:



и нитранилины общей формулы: $H_2N - Ar(NO_2)_a$

вступают в реакцию при температуре от 100 до 200°C и при стехиометрическом соотношении эпокси- и аминогрупп нитранилина.

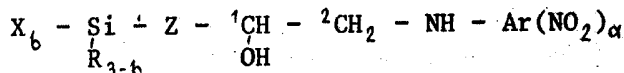
2. Способ по пункту 1, отличающийся тем, что реакция протекает в растворе.

3. Способ по пунктам 1 - 4 отличающийся тем, что реакция протекает в присутствии натуральных или синтетических волокон и образующиеся реактивные красители сразу же соединяются с волокном.

5. Способ по пунктам 1 - 4 отличающийся тем, что натуральные или синтетические волокна, пропитанные соответствующими силанами или силоксанами, реагируют с нитроанилинами.

Аннотация

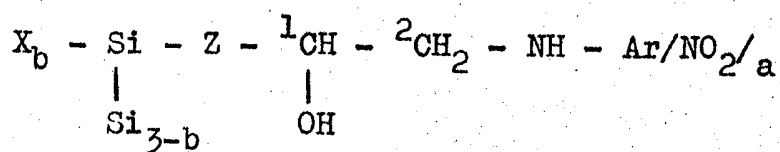
Кремнийсодержащие нитрокрашители общей формулы



годятся, в данном случае также в виде оттеночных паст, для окрашивания полимерных соединений органического или неорганического происхождения, особенно для силиконовых продуктов, а также в качестве реактивных красителей для натуральных и синтетических волокон.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby nových organokřemičitých nitrobarviv pro barvení organických polymerů nebo organosiloxanů a též reaktivních barviv pro přírodní i syntetická organická vlákna nebo pro anorganické materiály obecného vzorce



kde barvicí složka je vázána na atom křemíku homeopolárními vazbami, přičemž znamená

X stejné nebo různé hydrolyzovatelné skupiny nebo siloxanovou skupinu,

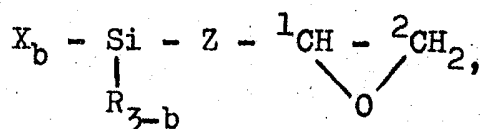
Z alkylénovou skupinu s 2 až 10 atomy uhlíku, která může být přerušena atomy kyslíku a může být obsažena v cyklu a ¹C a ²C mohou tvořit části cykloalkylového řetězce,

R jednovalentní organickou skupinu,

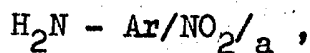
Ar popřípadě substituovanou arylovou skupinu,

a, b celé číslo 1 až 3

vyznačený tím, že silany nebo siloxany obecného vzorce



kde X, Z, R, b mají shora uvedený význam a nitroaniliny obecného vzorce



kde R, Ar, a mají shora uvedený význam, se nechají reagovat při teplotě 100 až 200 °C a při stechiometrickém poměru epoxidových skupin a aminoskupin nitroanilinu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí v rozpouštědle.

3. Způsob podle bodů 1 až 2, vyznačený tím, že reakce probíhá v přítomnosti přírodních nebo syntetických vláken a vznikající reaktivní barviva se ihned slučují s vláknem.

4. Způsob podle bodů 1 až 2, vyznačený tím, že přírodní nebo syntetická vlákna napuštěná příslušnými silany nebo siloxany reagují s nitroaniliny.