

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 865

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.12.74 (P. 176481)

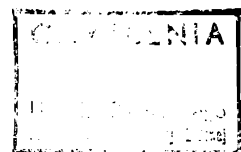
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP
C09b 67/00

Int. Cl.².
C09B 67/00



Twórcy wynalazku: Anna Skoczylas, Janusz Wróblewski, Lidia Dumiń,
Władysław Popławski, Maria Romanowicz, Zofia Zielińska,
Janina Kaźmierczak, Teresa Królak, Krystyna Piękniewska
Uprawniony z patentu: Zakłady Przemysłu Barwników „Boruta”,
Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania stężonych roztworów barwników zasadowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stężonych roztworów czwartorzędowych barwników zasadowych barwiących włókna syntetyczne, zwłaszcza poliakrylonitrylowe, których wybarwienia wykazują bardzo dobre odporności na światło, pranie i sublimację.

Z patentów szwajcarskich nr 463455 i 487231 znane są sposoby wytwarzania roztworów barwników zasadowych przez rozpuszczanie wysuszonych barwników kationowych lub ich wodnych past w alifatycznych kwasach najczęściej monokarboksylowych zawierających 1–4 atomów węgla również z zastosowaniem środków pomocniczych typu glikoli, polikondensatów glikoli z alkoholami, tlenkiem etylenu itd.

Barwniki wytwarzane sposobem według wynalazku przedstawione są ogólnym wzorem 1, w którym R₁ i R₂ mogą być takie same lub różne i oznaczają atom wodoru, grupę metylową, etylową, hydroksyloetylową, cyjanoetylową lub benzylową, R₃ oznacza atom wodoru, grupę metylową, etylową, hydroksylową, metoksylową lub etoksylową, X oznacza jednowartościowy anion, a A oznacza resztę aminy heterocyklicznej o charakterze kationowym przedstawioną wzorem 2,3 lub 4, w którym R₄ oznacza atom wodoru, grupę metoksylową lub etoksylową.

Sposobem według wynalazku wytwarza się stężone roztwory barwników przez czwartorzędowanie barwnika azowego o ogólnym wzorze 5, w którym R₁, R₂ i R₃ mają wyżej podane znaczenie, a A₁ oznacza resztę aminy heterocyklicznej z trzeciorzędowym atomem azotu w pierścieniu przedstawioną wzorem 6, 7 lub 8, w którym R₄ ma wyżej podane znaczenie. Czwartorzędowanie przeprowadza się za pomocą siarczanu dwumetylu korzystnie w obecności tlenku metalu drugiej grupy układu okresowego.

Tlenek metalu wiąże kwas metylosiarkowy wydzielający się podczas reakcji czwartorzędowania. Proces czwartorzędowania prowadzi się w temperaturze 15–45°C w środowisku wody, kwasów karboksylowych zawierających 1 do 4 atomów węgla lub roztworów tych kwasów, a następnie poddaje hydrolizie nadmiar siarczanu dwumetylu, ogrzewając do temperatury 45–80°C. Tym sposobem wytworzony stężony roztwór barwnika prześacza się w temperaturze 20–50°C i nastawia na wzorcowe stężenie. Zaletą metody według wynalazku jest

wyeliminowanie procesu wysalania barwników, podwyższenie wydajności w związku z uniknięciem strat występujących przy wysalaniu barwnika, zwiększenie przelotowości aparatury i zmniejszenie pracochłonności.

Barwniki otrzymane według wynalazku nadają się do barwienia i drukowania rozmaitych syntetycznych włókien, jak na przykład włókna polichlorowinyłowe, poliamidowe, poliuretanowe, ponadto włókien z poliestrów aromatycznych kwasów dwukarboksylowych jak na przykład włókna polietylenotereftalowe zwłaszcza jednak poliakrylonitrylowe lub policyjanowinyłowe. Barwniki według wynalazku oznaczają się średnią szybkością barwienia, co pozwala na osiąganie równomiernych wybarwień szczególnie w mieszankach z innymi barwnikami. Uzyskane wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi odpornościami na światło, pranie i termostabilizację.

Sposób według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady, w których części oznaczają części wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Do zawiesiny 26 części barwnika azowego wytworzonego w wyniku sprzęgania zdwuazowanego 2-aminotiazolu z N,N-dwuetyloaniliną w 20 częściach objętościowych wody dodaje się 4,2 części tlenu magnezu i w temperaturze 18–22 wkrapla 53,2 części siarczanu dwumetylu, po czym miesza w ciągu 24 godzin w temperaturze 18–22. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 65–70°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3 godzin do zakończenia hydrolizy siarczanu dwumetylu. Następnie dodaje się 10,7 części 80% kwasu octowego i 1 część węgla aktywnego, miesza w ciągu 1 godziny, oziębia do temperatury pokojowej i przesącza w temperaturze 20–50.

Otrzymuje się 119,5 części roztworu barwnika barwiącego włókno poliakrylonitrylowe w odcieniu fioletowym z dobrymi trwałościami na światło i pranie.

Przykład II. Do zawiesiny 24,4 części barwnika azowego wytworzonego przez dekarboksylację związku powstałego w wyniku sprzęgania kwasu 3-amino-1,2,4-tiazolo-5-karboksylowego z N,N-dwuetyloaniliną w 34,5 częściach objętościowych wody, dodaje się 4 części tlenu magnezu i w temperaturze 18–22 wkrapla się 42,6 części siarczanu dwumetylu, po czym miesza się w ciągu 3 godzin.

Po zakończeniu reakcji czwartorzędowania mieszaninę ogrzewa się do temperatury 65–70°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 4 godzin do zakończenia procesu hydrolizy siarczanu dwumetylu. Dodaje się 1 część węgla aktywnego, oziębia do temperatury pokojowej i filtruje. W wyniku syntezy otrzymuje się 81 części roztworu barwnika barwiącego włókna poliakrylonitrylowe w odcieniu błękitnej czerwieni z dobrymi trwałościami na światło i pranie.

Przykład III. Do 17,8 części barwnika azowego wytworzonego w wyniku sprzęgania zdwuazowanego 2-amino-6-metoksybenzotiazolu z N-etylo-N-etanolaniliną rozpuszczonego w 45 częściach objętościowych kwasu octowego dodaje się 3,5 części tlenu magnezu i w temperaturze pokojowej wkrapla się 22,5 części siarczanu dwumetylu.

Po wdropleniu siarczanu dwumetylu utrzymuje się mieszaninę reakcyjną w temperaturze pokojowej jeszcze w ciągu 10 godzin do zakończenia procesu czwartorzędowania. W celu przeprowadzenia reakcji hydrolizy siarczanu dwumetylu dodaje się 13 części objętościowych wody i ogrzewa w ciągu 3 godzin w temperaturze 65–70. Następnie mieszaninę reakcyjną oziębia się do temperatury pokojowej i filtruje. W wyniku reakcji otrzymuje się 90 części roztworu barwnika barwiącego włókna poliakrylonitrylowe w odcieniu błękitnym z bardzo dobrymi odpornościami na światło, pranie gazy przemysłowe oraz na warunki obróbki termicznej.

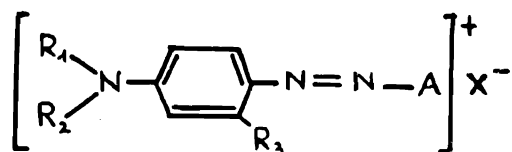
Przepis barwienia: 1 część stężonego roztworu barwnika otrzymanego sposobem podanym w przykładach I, II lub III rozcieńcza się w 500 częściach objętościowych wody. Z przygotowanego roztworu barwnika pobiera się 12,5 części objętościowych na 2,5 części barwionego włókna poliakrylonitrylowego w celu otrzymania jednocentowego wybarwienia. Aby uzyskać pH 4–5 kąpieli dodaje się 1 część octanu sodu i około 4 części 30% kwasu octowego.

Do lepszego wyrównywania na włóknie dodaje się około 10 części kalcynowanej soli glauberskiej i uzupełnia do 100 części objętościowych wodą. 2,5 części włókna poliakrylonitrylowego wprowadza się do kąpieli farbiarskiej o temperaturze 60° i podwyższa temperaturę barwienia do 100–105°. W tej temperaturze barwi się włókno w ciągu 30 minut, chłodzi powoli do temperatury 50°, płucze wodą i suszy.

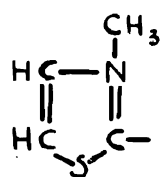
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania stężonych roztworów barwników zasadowych o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ i R₂ mogą być takie same lub różne i oznaczają atom wodoru, grupę metylową, etylową, hydroksyetylową, cyanoetylową lub benzyłową, R₃ oznacza atom wodoru, grupę metylową, etylową, hydroksylową, metoksyłową lub etoksyłową, X oznacza jednowartościowy anion, a A oznacza resztę aminy heterocyklicznej o charakterze

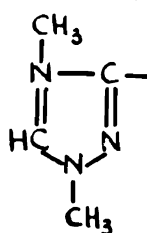
kationowym przedstawioną wzorem 2,3 lub 4, w którym R_4 oznacza atom wodoru, grupę metoksyłową lub etoksyłową, z n a m i e n n y t y m, że barwnik azowy o ogólnym wzorze 5, w którym R_1 , R_2 , R_3 mają wyżej podane znaczenie, a A_1 oznacza resztę aminy heterocyklicznej z trzeciorzędowym atomem azotu w pierścieniu odpowiadającą wzorowi 6, 7 lub 8, w którym R_4 ma wyżej podane znaczenie przeprowadza się w czwartorzędowy związek za pomocą siarczanu dwumetylu korzystnie w obecności tlenku metalu drugiej grupy układu okresowego, w temperaturze 15–45°C w środowisku wody, kwasów karboksylowych zawierających 1 do 4 atomów węgla lub roztworów wodnych tych kwasów, a następnie ogrzewa do temperatury 45–80°C oraz w znany sposób przesącza w temperaturze 20–50°C i nastawia na wzorcowe stężenie.



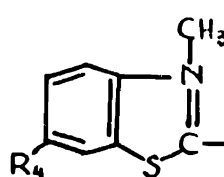
Wzór 1



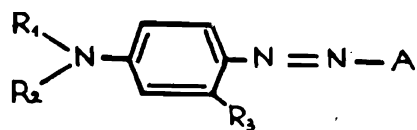
Wzór 2



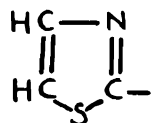
Wzór 3



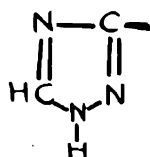
Wzór 4



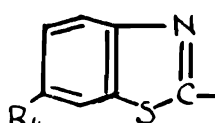
Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8