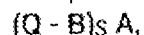


Изобретение относится к области красителей, в частности, к новым красителям, содержащим перфторполиоксикалиленовые группы, и предназначенным для крашения полифторполиоксикалиленов.

Согласно настоящему изобретению красители, не содержащие сульфо- и/или карбокси-, и/или сульфонамидные группы, известные по Colour Index, переводят в растворимые в полифторполиоксикалиленах путем введения в их молекулу перфторполиоксикалиеновой группировки.

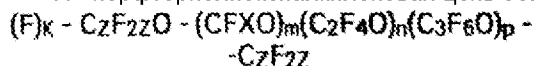
Красители в соответствии с настоящим изобретением имеют общую формулу:



где S = 1 или 2;

Q - остаток красителя триарилметанового, азинового или антразинового ряда, не содержащего сульфо- и/или карбокси-, и/или сульфонамидные группы;

A - перфторполиоксикалиеновая цепь общей формулы:



со ср. м.м. 500 - 1500;

X - F, CF₃; Z = 1 - 3; m, n и p - целые числа от 0 до 50 при m + n + p ≥ 2; K = 0 при S = 2; K = 1 при S = 1; B - -COO-, -NHCO- или (-OCH₂CH₂)_n - OCH₂, n = 0 - 6, при условии, что, когда B является -COO-, Q имеет четвертичную аммониевую группу, связанную с -COO- группой.

Краситель группы Q принадлежит к одному из следующих классов красителей:

1. Азо красители. В качестве примера приводятся красители, обозначенные следующими номерами Колористического индекса (C.I.): 11000 - 11160; 11180 - 11335; 11350 - 11435; 11825; 20000 - 20010; 21000 - 21060; 21230 - 21270; 26000 - 26050; 26075 - 26150.

2. Сильбеновые красители, из которых приводятся в качестве примера красители, упомянутые номерами C.I. 40500 - 40510.

3. Дифенилметановые красители.

В качестве примера приводятся красители, упомянутые под C.I. №41000, 41000 : 1, 41000 : 2 и 41005.

4. Триарилметановые красители.

В качестве примера приводятся красители, указанные под следующими C.I. номерами: 42000, 42025, 42030, 42035, 42036, 42037, 42040, 42130, 42140, 42500 - 42520, 42555, 42557, 42563, 42590, 42595, 42600, 42705, 42760, 54765, 44000, 44045, 44060.

5. Ксантоновые красители.

В качестве примера приводятся Пиронины (C.I. 45000 - 45020), Сукцинеины (45050), Розамины (C.I. 45090 - 45105), Родолы (C.I. 45310 - 45315), Антрагидроксифалеины (C.I. 45500 - 45510).

6. Акридиновые красители.

В качестве примера приводятся красители, обозначенные номерами C.I. 46000 - 46080.

7. Хиолиновые красители, примерами которых являются красители, обозначенные C.I. 47025 и 47040.

8. Метиновые и полиметиновые красители.

В качестве примера приводятся красители, указанные под C.I. №48010 - 48013; 48015 - 48040, 48060 - 48080.

9. Индаминовые и индофенольные красители, примеры которых представляют красители, обозначенные C.I. №49400 - 49410.

10. Азиновые красители, к которым принадлежат классы хинооксалинов (C.I. 50000), Эуроидов (C.I. 50030 - 50045), Апосафранинов в подклассах Фенилапосафранинов (C.I. 50050 - 50055), Розаиндулинов (C.I. 50080), Изорозиндулинов (C.I. 50150, 50155, 50160, 50165) и кроме того классы Сафранинов в подклассах Фенилсафранинов (C.I. 50200, 50225 - 50270), Бензофенилсафранинов (C.I. 50305 - 50306) и Дибензофенилсафранинов (C.I. 50370 - 50375), и наконец классы Индулинов и Нигрозинов (C.I. 50400 - 50410).

11. Оксазиновые красители, в классах монооксазинов (C.I. 51000 - 51025; 51175 - 51215).

12. Тиазоновые красители, из которых приводятся красители, указанные в C.I. №52000 - 52030.

13. Антрахиноновые красители, содержащие одну или более аминных групп (C.I. №60505, 60710, 60715, 60725, 60880, 61100, 61105, 61107, 64500), а также красители, не содержащие аминных групп (C.I. №58000).

Красители, которые являются объектом настоящего изобретения, могут быть получены с помощью реакции красителя формулы O - (Z)_K с соединением, имеющим перфторполиоксикалиеновую структуру формулы A - (Y)_K, где K = 1, 2;

Q и A имеют те же самые значения, что определены здесь выше, а Z может представлять собой -OH-, -NHR, Cl, Br, N-R₁R₂, -CH₂OH, -CHO, -CH₂X (где X = Cl, Br) группу, ароматическую группу, имеющую 5 - 6 атомов углерода, замещенную атомами хлора и нитро группами в орто и пара положении по отношению друг к другу, которая может содержать в кольце до 3 гетероатомов, таких как N, S, O (например, триазинную группу) и имеющую реакционноспособные группы, такие, как -OH, -HP, F, Cl, Br, -NR₁R₂, -CH₂OH, -CHO, -CH₂X (где R, R₁ и R₂ представляют собой алкилы, содержащие 1 - 3 атома углерода), и Y может быть группой -CO, COCl, -CH₂OH, -CH₂OCH₂CH₂SH, -CH₂OCH₂CH₂CH₂, -CH₂OCH₂CH₂Cl, -CH₂NH₂, -CH₂CH₂CH₂NH₂, -COOH, -COOR (где R имеет значения, определенные выше).

Взаимодействие осуществляется с помощью реакции конденсации, простой этерификации, сложной этерификации или реакции нуклеофильного замещения, в которой подвижные атомы галогена замещаются спиртовыми и/или аминными группами, или с помощью реакции образования солей, после образования свободных оснований, согласно общепринятым технологическим приемам органической химии.

Красители формулы Q - (Z)_K, если уже группа Z не присутствует в молекуле красителя, как такового, могут получаться с помощью общепринятых методов органической химии, путем введения такой группы в молекулу красителя с помощью обычной конденсации, галоидирования, аминирования и реакции нуклеофильного замещения.

Полифторполиоксикалилены, к которым добавляются красители, известны в технике. В частности, полифторполиоксикалилены, содержащие концевые группы, состоящие из функциональных CFXL групп, могут получаться согласно методам, описанным в патентах США №3241118, 3665041, 3715378, 426856, 4267238 и в итальянской патентной заявке №21481 A/84 и в патенте США №3810874.

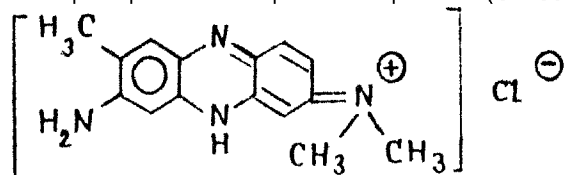
Перфторполиоксикалилены известны также под торговым наименованием Фомблин[®] у или Галден[®]; под торговой маркой Фомолин[®], причем все из них производятся фирмой Монтэдисон С.п.А. под торговой маркой Критокс[®] и

производятся фирмой Дипон; они описаны в патенте США №4523039 или в I.Am.Soc. 1985, 107, 1197 - 1201; в европейском патенте №148482 в патенте США 3665041; в патентной заявке PCTW 0,87/0538.

Композиции содержат от 0,01 до 3%, и более, предпочтительно от 0,02 до 0,08% по весу, в расчете на композицию, описанных выше красителей. Указанные композиции могут использоваться во всех областях применения, которые известны для перфторполиоксиалкиленов, и в особенности в тех областях, где их окрашивание дает в результате выгоду или преимущества, в таких, как термометры, манометры и другие визуальные измерительные приборы или инструменты, а также в качестве индикаторных средств в пористых материалах.

Следующие примеры даются для иллюстрации настоящего изобретения, без ограничения однако его объема.

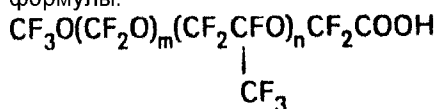
Пример 1. 10г Нейтрального красного (C.I. 50040), имеющего формулу:



обрабатываются 100куб.см водного раствора аммиака при 5%, с помощью чего получается выпадение в осадок соответствующего основания.

Оно отфильтровывается, промывается дистиллированной водой до тех пор, пока в промывных водах не появится отрицательная реакция на хлориды, а затем продукт сушится при 20 - 40°C на воздухе.

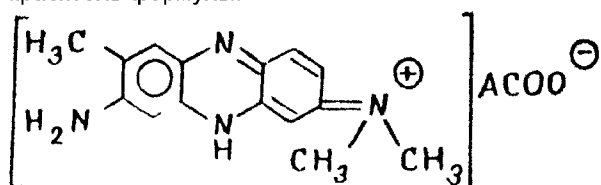
Получающийся в результате продукт диспергируется наряду с 28г перфторполиоксиалкиленового соединения формулы:



имеющего средний молекулярный вес, равный 800 и соотношение m/n = 6, в 1000куб.см 1,1,2-трифтор-1,2,2-трифторэтана. Реакция проводится в течение 2 часов.

По завершении реакции ИК анализ раствора обнаружил следы свободных -COOH групп.

Раствор, полученный таким образом, фильтровался через политетрафторэтиленовую мембрану, имеющую поры 0,45мкм, под давлением, и испарялся досуха, посредством чего в качестве остатка получался красно-фиолетовый краситель формулы:



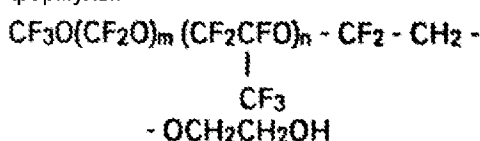
где А представляет перфторполиоксиалкиленовую цепь. ИК анализ демонстрирует слой при 1690см⁻¹, типичный для группы PF⁻-COO⁻.

Данный краситель растворялся в количестве равном 0,03% по весу, в перфторполиоксиалкилене показанного выше класса [1], имеющем средний молекулярный вес примерно 800, с величинами

$$\frac{m}{n+p} = 5 \quad \text{и} \quad \frac{n}{p} = 2$$

Таким образом получался слегка флуоресцентный фуксоново-красный раствор.

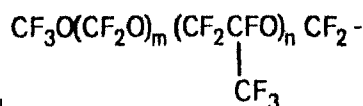
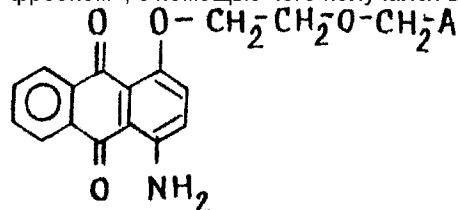
Пример 2. 1-амино-4-хлорантрахинон подвергался взаимодействию с молярным недостатком алкоголята калия формулы:



имеющего средний молекулярный вес равный 850, и с величиной m/n равной 5.

Указанный алкогольат может быть получен из соответствующего спирта по реакции с трет-бутилатом калия в присутствии диглима (диэтиленгликоль-диметиловый эфир) в качестве диспергирующего агента, при 70°C.

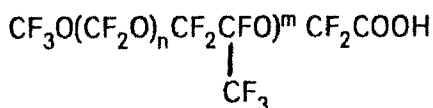
После 2-часовой реакции полученный продукт выгружался из реактора, он промывался водой и экстрагировался фреоном[®], с помощью чего получался воскообразный фиолетовый остаток.



где А является перфторполиоксиалкиленовой цепью формулы

Данный продукт растворялся в перфторполиоксиалкилене примера 1, в количестве равном 0,01% по весу, давая фиолетово-окрашенный раствор.

Пример 3. 55г кислоты формулы:



имеющей средний молекулярный вес равный 3000 и соотношение м/п = 25, подвергалось реакции с 15мл SOCl_2 при 70 - 80°C в присутствии 0,5мл пиридина.

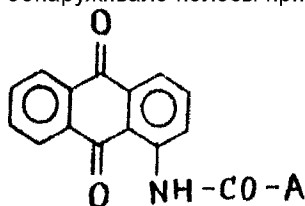
По завершении выделения газа (HCl , SO_2) продукт упаривался досуха для удаления SOCl_2 , и в получающемся в



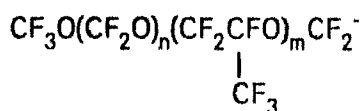
результате продукте с помощью ИК анализа при 1800cm^{-1} определялось присутствие концевой группы

К данному продукту добавлялось 10,5г 1-аминоантрахинона, смесь доводилась до 100°C и поддерживалась при данной температуре при перемешивании в течение 3 часов.

Затем продукт охлаждался, упаривался досуха, экстрагировался 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтаном, и после фильтрования получалось около 50г очень вязкого, золотисто-желтого масла, которое по данным ИК анализа, обнаруживало полосы при 1740cm^{-1} типичные для амида формулы:

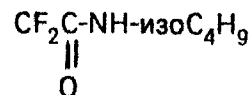
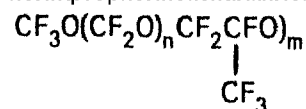


где А представляет собой перфторполиоксиалкиленовую цепь формулы:



Данный амид растворим в Галден Д05 и придает ему желтый цвет. Данный цвет является стабильным при нагревании также до 170°C. ИК продукты демонстрируют слой при 1740cm^{-1} , типичный для $\text{Rf}-\text{CONH}$ -группы.

Пример 4. Краситель, полученный в предыдущем примере, добавлялся в количестве 1% к полифторполиоксиалкилену формулы:

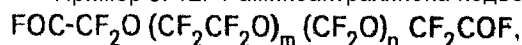


имеющему средний молекулярный вес, равный 5000 и соотношение м/п равное примерно 25.

Получался желтый раствор.

Такой раствор, нанесенный на пористую бетонную поверхность, позволяет соблюдать скорость и степень проникновения перфторполиоксиалкилена внутри материала.

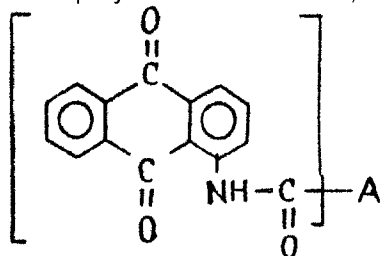
Пример 5. 12г 1-аминоантрахинона подвергалось реакции при 100°C с 30г ацилфторида формулы:



имеющего средний молекулярный вес 4000 и соотношение м/п = 0,8.

После 4-часовой реакции продукт охлаждался, экстрагировался 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтаном и фильтровался, и растворитель удалялся из экстракта с помощью упаривания досуха.

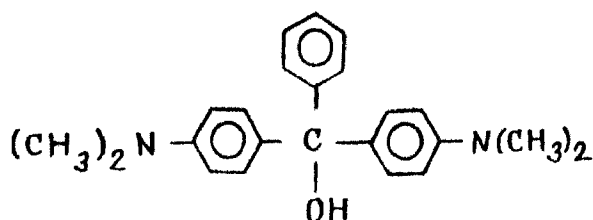
В результате оказывалось, что остаток, подверженный ИК анализу, представлял амид формулы:



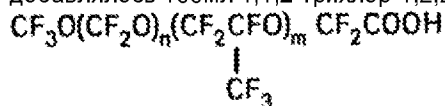
с поглощением при 1740cm^{-1} за счет группы

Продукт, обнаруживающий желтую окраску, добавлялся в количестве 0,8% по весу к Галден Д10 и к Фомблину У25, в которых он растворялся, придавая раствору желтую окраску.

Пример 6. 3г малахитового зеленого обрабатывались избытком водного аммиака, вызывая при этом осаждение свободного основания:

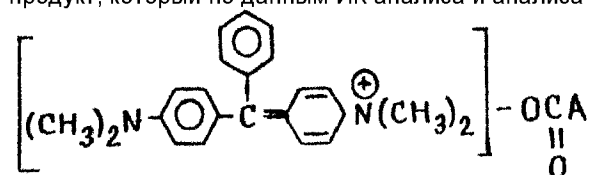


Продукт фильтровался, и остаток сушился при 60°C под вакуумом. После охлаждения к такому остатку добавлялось 100мл 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана, после чего добавлялось 10,4г кислоты, имеющей формулу:



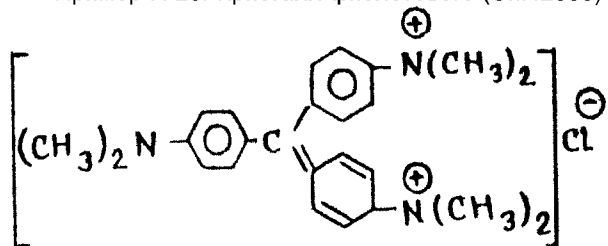
имеющей соотношение m/n равное 5 и средний молекулярный вес равный 800.

После перемешивания в течение 2 часов при комнатной температуре раствор доводился досуха с помощью удаления хлорфторированного растворителя, и таким образом в качестве остатка получался окрашенный а синий цвет продукт, который по данным ИК анализа и анализа ЯМР имел формулу:



Данный продукт растворялся в НТ^(R) 70 или Галдене^(P) Д05 или Фомблике^(R) У25 в количествах 0,05%, придавая указанным продуктам синюю окраску. ИК-анализ демонстрирует слой при 1690см⁻¹, типичный для Rf - COO⁻ группы.

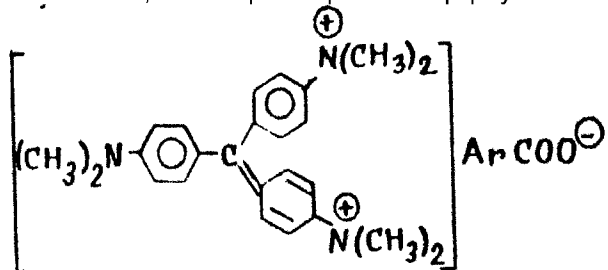
Пример 7. 20г Кристалл фиолетового (С.1.42555) формулы:



обрабатывались водным раствором гидрата аммония для осаждения свободного основания (С.1. 42555 : 1).

После фильтрования остаток сушился при 40 - 50°C в вакууме и обрабатывался примерно 50г той же кислоты, имеющей перфторполиоксиалкиленовую цепь, описанной в примере 1, и 1500мл 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана. После 2-часового перемешивания растворитель перегонялся под вакуумом.

Остаток, состоящий из красителя формулы



растворялся в количестве 0,06% в полифторполиоксиалкиленах, таких как, например, Галден Д05 и Фомблин У25, которым он придавал сине-фиолетовую окраску. ИК-анализ демонстрирует слой при 1690см⁻¹, типичный для Rf - COO⁻ группы.