



Patent dodatkowy
do patentu _____

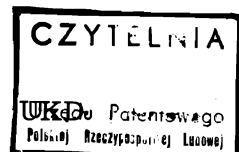
Zgłoszono: 18.V.1966 (P 114 641)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25. IX. 1968

Kl. 22 ^{a, 51/00} ~~e, 4~~

MKP C 09 b 51/00



Współtwórcy wynalazku: Jan Gmaj, Halina Ścibisz, Józef Mielicki, Lech Wojciechowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania barwników nitrowych rozpuszczalnych w wodzie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych, rozpuszczalnych w wodzie barwników nitrowych, pochodnych dwufenyloaminy, barwiących włókna poliamidowe i poliakrylonitrylowe na kolor żółty i wykazujących bardzo dobre odporności na światło i pranie.

Cechą charakterystyczną tych barwników jest obecność w ich cząsteczce ugrupowania $-(CH_2)_n - N = RR_1$, połączonego z pierścieniem benzenowym za pośrednictwem atomu tlenu.

Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku posiadają budowę o wzorze ogólnym 1, w którym X i Y oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe, alkoksylowe lub atomy chlorowców, R i R₁ oznaczają grupy alkilowe, hydroksyalkilowe, cyanoalkilowe lub tworzą z atomem azotu układ heterocykliczny, przy czym wymienione grupy alkilowe, alkoksylowe, hydroksyalkilowe i cyanoalkilowe zawierają 1 — 4 atomów węgla, a n oznacza liczbę całkowitą 1 — 4.

Według wynalazku barwniki te otrzymuje się przez kondensację 2,4-dwunitrochlorobenzenu ze związkiem o wzorze ogólnym 3, w którym X, Y, R, R₁ i n posiadają podane wyżej znaczenie.

Kondensację prowadzi się w wodzie w temperaturze około 100°C, ewentualnie w obecności środków buforujących, takich jak tlenek magnezowy lub węglan wapniowy względnie sodowy.

Barwniki o wzorze 1 ewentualnie przeprowadza się za pomocą czynnika alkilującego o wzorze ogólnym

2

nym R₂A, w którym R₂ oznacza grupę alkilową, zawierającą 1 — 4 atomów węgla, a A oznacza jednowartościowy anion, taki jak Cl⁻, CH₃COO⁻, CH₃SO₄⁻ itd., korzystnie za pomocą siarczanu dwumetylowego, chlorku etylowego lub benzenowzględnie toluenosulfonianu metylowego, w barwniki o wzorze ogólnym 2, w którym X, Y, R, R₁, R₂, A oraz n posiadają podane wyżej znaczenie.

Alkilowanie barwników o wzorze 1 prowadzi się w rozpuszczalnikach organicznych lub w wodzie w temperaturze pokojowej lub podwyższonej (50 — 130°C), ewentualnie w obecności środków buforujących, takich jak tlenek magnezowy lub węglan wapniowy względnie sodowy.

Odmianę sposobu według wynalazku stanowi otrzymywanie barwników o wzorze 2 przez kondensację 2,4-dwunitrochlorobenzenu ze związkiem o wzorze ogólnym 4, w którym X, Y, R, R₁, R₂, A oraz n posiadają podane wyżej znaczenie. Kondensację tę prowadzi się w warunkach podanych powyżej dla kondensacji 2,4-dwunitrochlorobenzenu ze związkiem o wzorze 3.

Związki o wzorze ogólnym 4 otrzymuje się przez alkilowanie czynnikiem alkilującym o wzorze R₂A, w którym R₂ i A mają wyżej podane znaczenie związków o wzorze ogólnym 3.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki o wzorze ogólnym 1 oraz ich pochodne, barwniki o wzorze ogólnym 2, barwią włókna poliamidowe i poliakrylonitrylowe z roztworu lub zawiesiny

wodnej, ewentualnie w obecności środków pomocniczych w podwyższonej temperaturze jako związki jednorodne oraz w postaci mieszanek.

Otrzymane wybarwienia posiadają wysokie odporności na światło i czynniki mokre.

Wynalazek wyjaśniają, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady w których części oznaczają części wagowe:

Przykład I. Do 20 części wody dodaje się 1 część 2-[β -(N, N-dwuetyloamino)-etoksy]-aniliny, 1 część 2,4-dwunitrochlorobenzenu i 0,2 części węglanu sodowego, ogrzewa do temperatury 97 — 100°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3—4 godzin. Następnie dodaje się 50 części gorącej wody, zakwasza 30% roztworem kwasu solnego do wartości pH około 4 i sączy na gorąco z węglem. Roztwór barwnika chłodzi się do temperatury 60°C i wysala przez dodanie chlorku sodowego. Po ostygnięciu sączy się wytrącony barwnik i suszy w temperaturze 50 — 60°C. Otrzymuje się barwnik z wydajnością około 90%, o temperaturze topnienia 198 — 199°C, barwiący włókno poliamidowe i poliakrylonitrylowe na kolor żółty. Wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi odpornościami na światło i pranie.

Przykład II. Do 10 części wody dodaje się 1 część 4-[β -(N,N-dwuetyloamino)-etoksy]-aniliny, 0,45 części tlenku magnezowego, 1,2 części benzenosulfonianu metylowego, ogrzewa do temperatury 70 — 80°C i utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu 1 godziny. Następnie dodaje się 1,16 części 2,4-dwunitrochlorobenzenu, ogrzewa do temperatury około 100° i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3—4 godzin, po czym dodaje się 40 części wody, zakwasza 30% roztworem kwasu solnego do reakcji słabo kwaśnej na papierek kongo i sączy na gorąco z węglem. Do przesączu dodaje się 0,5 części octanu sodowego i wysala barwnik z roztworu za pomocą chlorku cynkowego i chlorku sodowego. Otrzymuje się barwnik z wydajnością około 85%, barwiący włókno poliakrylonitrylowe na kolor żółty. Wybarwienia wykazują bardzo dobrą odporność na światło i pranie.

Przykład III. Do 10 części wody wprowadza się 1 część 2-[β -(N,N-dwuetyloamino)-etoksy]-5-chloroaniliny, 0—5 części węglanu wapniowego, podgrzewa do temperatury 80 — 90° i dodaje 1,2 części stopionego 2,4-dwunitrochlorobenzenu. Energicznie mieszając ogrzewa się do temperatury 95 — 97° i utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu 4 — 5 godzin. Następnie dodaje się 60 części wody, zakwasza 30% kwasem solnym do wartości pH około 4 — 5 i sączy na gorąco z węglem. Roztwór barwnika chłodzi się do temperatury około 50°C i wysala przez dodanie chlorku sodowego. Po wysoleńiu zawieszinę barwnika miesza się aż do ostygnięcia do temperatury pokojowej i sączy wytrącony barwnik. Otrzymuje się barwnik nitrowy z wydajnością około 92% o temperaturze topnienia 217 — 218°C, barwiący włókno poliamidowe i poliakrylonitrylowe na kolor żółty. Wybarwienia wykazują bardzo dobrą odporność na światło i pranie.

Przykład IV. Do 15 części chlorobenzenu dodaje się 1 część barwnika otrzymanego jak w przy-

kładzie III, 0,1 części tlenku magnezowego, podgrzewa do temperatury 70 — 80°C i wkrapla w ciągu 30 minut roztwór 0,5 części siarczanu dwumetylowego w 1,5 częściach chlorobenzenu. Następnie miesza się w temperaturze 80 — 90° w ciągu 2 godzin, chłodzi do temperatury pokojowej i sączy wytrącony osad barwnika. Barwnik oczyszcza się przez rozpuszczenie go w gorącej wodzie, przesączenie z węglem i ponowne wytrącenie za pomocą chlorku sodowego. Otrzymuje się barwnik z wydajnością około 75%, barwiący włókno poliakrylonitrylowe na kolor żółty. Wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi odpornościami na światło i pranie.

Przykład V. Do 10 części wody dodaje się 1,1 części 4-[β -(N-morfolino)-etoksy]-aniliny, 1 część 2,4-dwunitrochlorobenzenu, 0,5 części węglanu wapniowego, ogrzewa do wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 2—3 godzin. Następnie dodaje się 1,2 części benzenosulfonianu metylowego i utrzymuje w temperaturze wrzenia w ciągu około 1 godziny, po czym dodaje się 30 części wody, zakwasza 30% kwasem solnym do wartości pH około 5 i roztwór barwnika sączy z węglem. Barwnik z roztworu wydziela się przez wysolenie chlorkiem cynkowym i chlorkiem sodowym. Otrzymuje się barwnik z wydajnością około 83%, barwiący włókno poliakrylonitrylowe z kąpieli słabo kwaśnej na kolor żółty. Wybarwienia na włóknie poliakrylonitrylowym odznaczają się bardzo dobrymi odpornościami na światło i pranie.

Zastrzeżenia patentowe

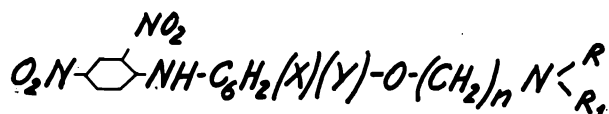
1. Sposób wytwarzania barwników nitrowych rozpuszczalnych w wodzie do barwienia włókien poliamidowych i poliakrylonitrylowych o wzorze ogólnym 1, w którym X i Y oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe, alkoksylowe lub atomy chlorowców, R i R₁ oznaczają grupy alkilowe, hydroksyalkilowe, cyjanoalkilowe lub tworzą z atomem azotu układ heterocykliczny, przy czym wymienione grupy alkilowe, alkoksylowe, hydroksyalkilowe i cyjanoalkilowe zawierają 1—4 atomów węgla, a n oznacza liczbę całkowitą 1—4, **znamienny tym**, że 2,4-dwunitrochlorobenzen kondensuje się ze związkiem o wzorze ogólnym 3, w którym X, Y, R, R₁ i n posiadają podane wyżej znaczenie, po czym otrzymane barwniki o wzorze 1 ewentualnie przeprowadza się za pomocą czynnika alkilującego o wzorze R₂A, w którym R₂ oznacza grupę alkilową, zawierającą 1—4 atomów węgla, a A oznacza jednowartościowy anion taki, jak Cl⁻, CH₃COO⁻, CH₃SO₄⁻, korzystnie za pomocą siarczanu dwumetylowego, chlorku etylowego lub benzeno — względnie toluenosulfonianu metylowego, w czwartorzędowe związki o wzorze ogólnym 2, w którym X, Y, R, R₁, R₂, A oraz n posiadają podane wyżej znaczenie.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensację 2,4-dwunitrochlorobenzenu ze związkiem o wzorze 3 prowadzi się w wodzie w temperaturze około 100°C, ewentualnie w obecności

ci środków buforujących, takich jak tlenek magnezowy lub węglan wapniowy względnie sodowy.

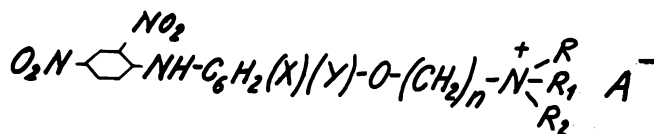
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkilowanie barwników o wzorze 1 prowadzi się w rozpuszczalnikach organicznych lub w wodzie w temperaturze pokojowej lub podwyższonej (50 — 130°C), ewentualnie w obecności środków buforujących takich jak, tlenek magnezowy lub węglan wapniowy względnie sodowy.
4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że w przypadku wytwarzania czwartorzędowych związków o wzorze 2, w którym X, Y, R, R₁, R₂, A oraz n posiadają podane wy-

żej znaczenie, 2,4-dwunitrochlorobenzen kondensuje się ze związkiem o wzorze ogólnym 4, w którym X, Y, R, R₁, R₂, A oraz n posiadają podane wyżej znaczenie, otrzymanym przez działanie czynnikiem alkilującym o wzorze R₂A, w którym R₂ i A posiadają podane wyżej znaczenie, na związek o wzorze 3, w którym X, Y, R, R₁ i n posiadają podane wyżej znaczenie.

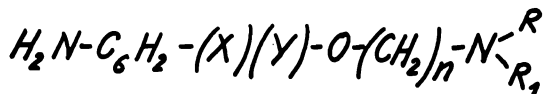
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w wodzie w temperaturze około 100°C, ewentualnie w obecności środków buforujących, takich jak tlenek magnezowy lub węglan wapniowy względnie sodowy.



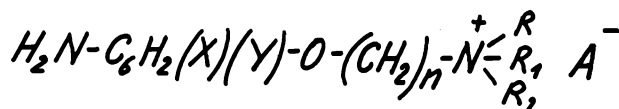
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4