

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 16.III.1967 (P 119 505)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15.XI.1969

Kl.

22 ^{a, 23/16}₈ H

MKP C 09 b, 23/16

UKD

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

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania żółtych barwników azometinowych rozpuszczalnych w wodzie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żółtych barwników azometinowych rozpuszczalnych w wodzie, barwiących włókna poliakrylonitrylowe i wykazujących bardzo dobre odporności na światło, pranie, sublimację i gazy przemysłowe.

Barwniki azometinowe otrzymane według wynalazku, w porównaniu z dotychczas znanymi, są znacznie lepiej rozpuszczalne w wodzie i zdecydowanie wolniej barwią włókno poliakrylonitrylowe, co umożliwia osiągnięcie równomiernych wybarwień i stosowanie ich w formie mieszanek z innymi barwnikami.

Barwniki azometinowe, których sposób wytwarzania jest przedmiotem wynalazku, nie były dotychczas znane. Ich cechą charakterystyczną jest obecność ugrupowania $-(CH_2)_nNRR_1$, połączonego z barwnikiem azometinowym za pośrednictwem atomu tlenu lub siarki.

Budowę barwników, będących przedmiotem wynalazku, przedstawia wzór ogólny 1, w którym każdy z podstawników X i Y oznacza atom wodoru, grupę alkilową, alkoksylową lub atom chlorowca, A oznacza atom tlenu lub siarki, R i R_1 oznaczają jednakowe lub różne grupy alkilowe, hydroksyalkilowe, cyanoalkilowe, cykloalkilowe lub tworzą z atomem azotu układ heterocykliczny, n oznacza liczbę całkowitą 1—4, a Z oznacza jednowartościowy anion, np. Cl^- , CH_3COO^- , $C_6H_5SO_3^-$ itp. Wymienione rodniki alkilowe, alko-

2

ksylowe, hydroksyalkilowe, cyanoalkilowe i cykloalkilowe zawierają 1—5 atomów węgla.

Sposobem według wynalazku barwniki powyższe otrzymuje się przez poddanie kondensacji w stosunku molowym 1:1 1,3,3-trójmetylo-2-metylenoindolino- ω -aldehydu z aminą o wzorze ogólnym 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie. Kondensację prowadzi się w środowisku kwaśnym od kwasu nieorganicznego takiego jak kwas siarkowy, w temperaturze około 20°C lub w środowisku kwaśnym od kwasu organicznego takiego jak kwas octowy, w temperaturze około 100°C.

Barwniki otrzymane sposobem według wynalazku o wzorze ogólnym 1 barwią włókno poliakrylonitrylowe z roztworów wodnych bez lub w obecności środków pomocniczych w podwyższonej temperaturze na kolory żółte z zielonym odcieniem. Otrzymane wybarwienia posiadają wysokie odporności na światło, pranie, sublimację i gazy przemysłowe.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 1 część 1,3,3-trójmetylo-2-metylenoindolino- ω -aldehydu rozpuszcza się w 2,5 częściach 98% kwasu octowego, dodaje 1,03 części 4-(β -N,N-dwuetyloaminoetoksy)-aniliny i ogrzewa w temperaturze około 100°C do zaniku znaczenia na obecność aminy, co trwa około 3 godzin. Powstały roztwór barwnika w kwasie octowym wy-

lewa się do 20 części wody, podgrzewa do temperatury około 60°C, sączy z węglem aktywnym i wytrąca barwnik z roztworu przez wysolenie go chlorkiem sodowym i cynkowym. Wytrącony barwnik w formie oleju miesza się w temperaturze około 20°C do całkowitej jego krystalizacji, sączy i suszy w temperaturze około 60°C. Otrzymuje się 3,05 części barwnika, barwiącego włókna poliakrylonitrylowe na jaskrawy żółty kolor z zielonym odcieniem. Wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi odpornościami na światło, pranie, sublimację i gazy przemysłowe.

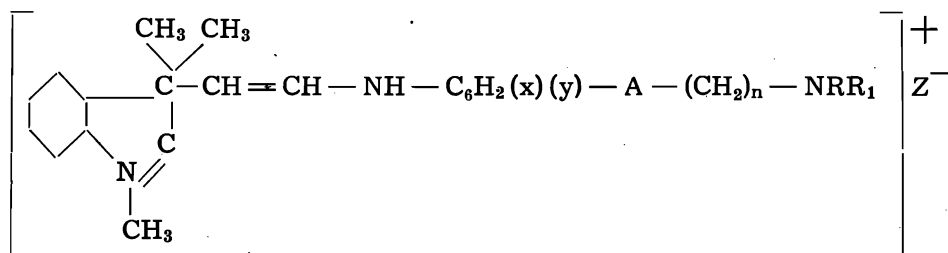
Przykład II. 1 część 1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolino- ω -aldehydu rozpuszcza się w 5 częściach 20% kwasu siarkowego, dodaje następnie 0,96 części 4-(γ -N,N-dwumetyloaminopropioksy)-aniliny i miesza w temperaturze około 25°C w ciągu 24 godzin. Po zakończonej kondensacji rozcieńcza się masę reakcyjną 10 częściami 10% roztworu chlorku sodowego, podgrzewa do temperatury około 50°C, sączy z węglem aktywnym i wysala barwnik z roztworu za pomocą nasyconego roztworu chlorku cynkowego. Następnie miesza się całość w ciągu 4 godzin w temperaturze około 20°C, sączy wytrącony osad barwnika i suszy w temperaturze około 50°C. Otrzymany barwnik barwi włókna poliakrylonitrylowe na kolor żółty z odcieniem zielonym. Wybarwienia odznaczają się dużą żywością i bardzo dobrymi odpornościami na światło, pranie, sublimację i gazy przemysłowe.

Przykład III. Przez kondensację 1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolino- ω -aldehydu w warunkach jak w przykładzie I lub II z 2-(β -N,N-dwuetyloamino-etoksy)-aniliną, 2-(β -N,N-dwumetyloaminoetoksy)-aniliną, 2-(β -N,N-dwuetyloaminoetoksy)-5-chloroaniliną, 2-(γ -N,N-dwumetyloaminopropioksy)-aniliną, 2-(γ -N,N-dwumetyloaminopropioksy)-4-metoksyaniliną, 2-(β -N,N-dwuetyloaminoetylotio)-4-etoksyaniliną, 2-(β -N,N-dwumetylo-

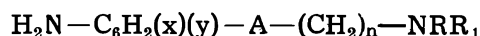
aminoetylotio)-4-chloro-6-metyloaniliną, 4-(γ -N,N-dwumetyloaminopropylotio)-aniliną, 4-(β -N,N-dwuetanoloaminoetoksy)-aniliną, 4-(β -morfolinoetoksy)-aniliną, 4-(β -morfolinoetylotio)-aniliną otrzymuje się barwniki azometinowe, barwiące włókna poliakrylonitrylowe na jaskrawo żółte kolory z bardziej lub mniej zielonym odcieniem. Wybarwienia odznaczają się bardzo dobrymi odpornościami na światło, pranie, sublimację i gazy przemysłowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żółtych barwników azometinowych rozpuszczalnych w wodzie do barwienia włókien poliakrylonitrylowych o wzorze ogólnym 1, w którym każdy z podstawników X i Y oznacza atom wodoru, grupę alkilową, alkoksylową lub atom chlorowca, A oznacza atom tlenu lub siarki, R i R₁ oznaczają jednako-
20 kowe lub różne grupy alkilowe, hydroksyalkilowe, cyjanoalkilowe cykloalkilowe lub tworzą z atomem azotu układ heterocykliczny, przy czym wymienione grupy alkilowe, alkoksylowe, hydroksyalkilowe, cyjanoalkilowe i cykloalkilowe zawierają 1—5 atomów węgla, n oznacza liczbę całkowitą 1—4, a Z oznacza jedno-
25 wartościowy anion taki jak: Cl⁻, CH₃COO⁻, C₆H₅SO₃⁻, **znamienny tym**, że poddaje się kondensacji w stosunku molowym 1:1, 1,3,3-trójmetrylo-2-metylenoindolino- ω -aldehyd z aminą o wzorze ogólnym 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w środowisku kwaśnym od kwasu nieorganicznego takiego, jak kwas siarkowy, w temperaturze około 20°C lub w środowisku kwaśnym od kwasu organicznego takiego, jak kwas octowy, w temperaturze około 100°C.



Wzór 1



Wzór 2