



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.04.1972 (P. 154785)

Pierwszeństwo: 19.04.1971 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 15.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1976

MKP C09b 51/00

Int. Cl.² C09B 51/00

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych kwasowych barwników nitrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych kwasowych barwników nitrowych odpowiednich do barwienia i drukowania organicznych materiałów, zwłaszcza z włókien poliamidowych o ogólnym wzorze 1, w którym reszta fenylova oznaczona symbolem X korzystnie podstawiona jest atomami chloru jak i zwłaszcza rodnikami alkilowymi lub alkoksylowymi o 1—4 atomach węgla, jeden z symboli Y oznacza grupę sulfonową a drugi symbol Y oznacza atom wodoru, zaś Z oznacza albo atom wodoru lub grupę nitrową.

Stwierdzono, że można wytworzyć nowe barwniki, jeśli reakcji poddaje się m-nitrobenzofenon o ogólnym wzorze 2, w którym reszta fenylova X ma wyżej podane znaczenie, zaś A oznacza zdolny do reakcji wymiany podstawnik jak zwłaszcza atom chlorowca lub grupę alkoksylową, ze związkiem stanowiącym kwas p-amino-dwufenyloaminosulfonowy o ogólnym wzorze 3, w którym Y i Z mają wyżej podane znaczenie, w obecności środka wiążącego kwas.

Jako m-nitrobenzofenon o wzorze ogólnym 2, w którym w położeniu orto do grupy nitrowej umiejscowiony jest podstawnik zdolny do reakcji wymiany, wymienia się 4-chloro-3-nitrobenzofenon, 4-chloro-3-nitro-4'-metylobenzofenon, 4-bromo-3-nitro-4'-metylobenzofenon, 4,4'-dwuchloro-3-nitrobenzofenon, 4-metoksy-3-nitro-4'-metylobenzofenon, 4-chloro-3-nitro-4'-metoksybenzofenon, 4-chloro-3-nitro-3',4'-dwumetylobenzofenon, 4-chloro-3-nitro-

2

-2',4'-dwumetylobenzofenon, 4-chloro-3-nitro-4'-etylobenzofenon, 4-chloro-3-nitro-4'-propylobenzofenon, 4-chloro-3-nitro-4'-butylobenzofenon i 4-chloro-3-nitro-4'-etoksybenzofenon.

Jako kwas p-amino-dwufenyloaminosulfonowy odpowiedni jest kwas 4-amino-dwufenyloamino-2 lub 2'-sulfonowy i kwas 4-amino-4-nitrodwufenyloamino-2- lub 2'-sulfonowy.

Jako środek wiążący kwas można stosować, np. amoniak, octan, węglan lub wodorotlenek albo tlenek metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, jak np. węglan sodu, kwaśny węglan sodu, octan sodu, tlenek magnezu i tym podobne.

Reakcję prowadzi się w środowisku wody lub odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego ewentualnie w mieszaninie z wodą, korzystnie w podwyższonej temperaturze pod zwiększonym ciśnieniem, albo przy utrzymywaniu mieszaniny reakcyjnej w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Barwnik wyodrębnia się w znany sposób, np. przez wysolenie chlorkiem sodu.

Barwniki wytworzone sposobem według wynalazku wybarwiają naturalne lub syntetyczne materiały poliamidowe w cennych, najczęściej brunatnożółtych odcieniach, charakteryzujących się doskonałymi właściwościami odpornościowymi na działanie czynników zewnętrznych jak i bardzo dobrą równomiernością wybarwienia, a zwłaszcza odpornością na światło. Barwniki według wynalazku pod względem trwałości wybarwienia jak i zdolności wy-

barwienia materiałów poliamidowych znacznie przewyższają barwniki dotychczasowe znane, jak np. z niemieckiego opisu patentowego nr 748824 lub ze szwajcarskiego opisu patentowego nr 240226.

Szczególnie cenny jest barwnik o ogólnym wzorze 1, określony wzorem 4, który pod względem wyżej wymienionych własności znacznie przewyższa barwniki opisane we francuskim opisie patentowym nr 913351 (wytwarzane z kwasu 4'-chloro-3'-nitro-benzofenono-2-karboksylowego), zarówno jak barwniki znane z niemieckiego opisu patentowego nr 748824 (wytwarzane z 4-chloro-3-nitroacetofenonu).

Poza powyższymi zaletami barwniki według wynalazku wykazują znacznie lepsze właściwości odpornościowe od barwników wytwarzanych z 4-chloro-3-nitroacetofenonu. Na skutek powyższych zalet barwniki nitrowe według wynalazku są szczególnie odpowiednie do barwienia i drukowania materiałów dywanowych wytworzonych z włókien poliamidowych lub z włókien mieszanych zawierających włókna poliamidowe, przy czym barwniki te ze względu na dobrą rozpuszczalność w wodzie mogą być stosowane zwłaszcza w nowoczesnych metodach barwienia wymagających używania stosunkowo bardzo stężonych roztworów barwnika w postaci past, kąpieli lub roztworów macierzystych, np. za pomocą metody spryskiwania uformowanych materiałów dziewiarskich, metody ciągnięcia barwnika z kąpieli o niskich proporcjach składników ewentualnie sposobem ciągłym albo barwienia dywanów metodą ciągłą i podobnym sposobom.

Sposób według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady, w których temperatury podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. W 200 ml wody rozpuszcza się 26,4 części wagowych soli sodowej kwasu 4-amino-dwufenyloamino-2-sulfonowego, po czym dodaje się roztwór 27,5 części 4-chloro-3-nitro-4'-metylobenzofenonu w 100 ml eteru monometylowego glikolu etylenowego i całość utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 12 godzin, przy czym odczyn roztworu utrzymuje się przy wartości pH 8,0—9,0, za pomocą wkraplania wodnego roztworu węglanu sodu. Wytworzony barwnik wysala się chlorkiem sodu, a następnie odsącza, myje i suszy.

Barwnik ten otrzymuje się w postaci brunatnego proszku rozpuszczalnego w wodzie z zabarwieniem brunatnożółtym, który wybarwia naturalne i syntetyczne włókna poliamidowe z roztworów kwaśnych, w brunatno żółtych bardzo równomiernych odcieniach o bardzo dobrej odporności na światło. Ten sam barwnik można otrzymać jeśli zamiast 4-chloro-3-nitrobenzenu stosuje się 4-metoksy-3-nitro-4'-metylobenzofenon.

Barwniki brązowo żółte o podobnych właściwościach można również otrzymać, jeśli zamiast 27,5 części 4-chloro-3-nitro-4'-metylobenzofenonu stosuje się odpowiednią ilość części wagowych 4,4'-dwochloro-3-nitrobenzofenonu lub 4-chloro-3-nitro-4'-metoksy- albo -etoksybenzofenonu.

Przykład II. 30,9 części kwasu 4-amino-4'-nitro-dwufenyloamino-2'-sulfonowego i 27,5 części 4-chloro-3-nitro-4'-metylobenzofenonu oraz 2 g MgO miesza się z 300 ml glikolu, a następnie utrzy-

muje całość w temperaturze 110—120°C, w ciągu 8 godzin. Po ostygnięciu mieszaninę poreakcyjną wylewa się do wody, co powoduje wytrącenie barwnika. Wytrącony barwnik odsącza się, myje 10% roztworem chlorku sodu, a następnie suszy. Barwnik otrzymuje się w postaci jasno brązowego proszku rozpuszczalnego w gorącej wodzie z zabarwieniem brunatno żółtym. Barwnik ten barwi naturalne lub syntetyczne włókna z kąpieli kwaśnej w odcieniach jasno brunatno żółtych o bardzo dobrej równomierności.

Barwniki według wynalazku mogą być stosowane do barwienia nylonowych igłowych dywanów podłogowych metodą ciągłą przez napawanie, przy czym np. stosuje się 2 części brunatno żółtego barwnika wytworzonego według sposobu opisanego w przykładzie I, rozpuszczając te barwniki w 100 częściach wody w temperaturze wrzenia.

Otrzymany roztwór barwnika zadaje się 500 częściami zimnej wody zawierającej 3 części środka zagęszczającego uzyskanego z mączki z ziarna chleba świętojańskiego oraz 5,0 części pomocniczego środka do napawania opartego na produkcie kondensacji wysokocząsteczkowego kwasu tłuszczowego z oksyalkiloaminą, 2,0 części krystalicznego I-rzędowego fosforanu sodu i 1 części II-rzęd. fosforanu sodu, miesza, a następnie przemywa zimną wodą i rozcieńcza zimną wodą do objętości 1000 części.

Tą kąpiel o wartości pH 5,5—6,5 nanosi się na surowy nylonowy igłowy dywan podłogowy w ilości 300% w przeliczeniu na wagę suchego dywanu, przy szybkości przesuwu dywanu 4—8 metrów na minutę. Dywan po napawaniu kieruje się do pętlcowo-zwrotnej wyparki, w której dywan traktuje się nasyconą parą o temperaturze 98—100°C, w ciągu 10—15 minut.

Po wymyciu w aparacie natryskowym uzyskuje równomierne brunatno żółte wybarwienia.

Miejscowe wybarwienie włókien poliamidowych dywanów. Włókna nylonowe umieszcza się w odpowiedniej aparaturze w zetknięciu z roztworem zawierającym 6 części żółtobrunatnego barwnika, wytworzonego według przykładu 1, 8 części środka zagęszczającego opartego na mączce z ziaren chleba świętojańskiego, 5 części 60% kwasu octowego i 8 części pomocniczego środka napawającego zdolnego do tworzenia koazerwatu opartego na bazie produktu kondensacji wysokocząsteczkowego kwasu tłuszczowego z oksyalkiloaminą, w 1000 częściach wody. Następnie przędzę poddaje się działaniu pary nasyconej o temperaturze 98—100°C, po czym splukuje zimną wodą. Otrzymuje się miejscowo wybarwione włókna, które można stosować do wyrobu igłowych dywanów podłogowych.

Zastrzeżenia patentowe

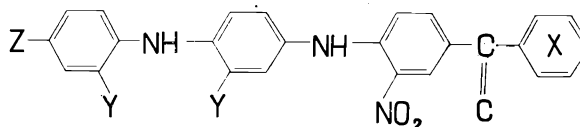
1. Sposób wytwarzania kwasowych barwników nitrowych o ogólnym wzorze 1, w którym reszta fenylowa oznaczona symbolem X, korzystnie jest podstawiona atomami chloru jak i zwłaszcza rodnikami alkilowymi lub alkoksylowymi o 1—4 atomach węgla, jeden z symboli Y oznacza grupę sul-

fonową, a drugi symbol Y oznacza atom wodoru, zaś Z oznacza albo atom wodoru lub grupę nitrową, **znamienny tym**, że m-nitrobenzofenon o ogólnym wzorze 2, w którym reszta fenyłowa oznaczona symbolem X ma wyżej podane znaczenie, zaś A oznacza podstawnik zdolny do reakcji wymiany, jak zwłaszcza atom chlorowca lub grupę alkoksylową, poddaje się reakcji z kwasem p-amino-dwufenyloamino-sulfonowy o ogólnym wzorze 3, w którym

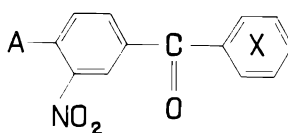
Y i Z mają wyżej podane znaczenie, w obecności środka wiążącego kwas.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się kwas 4-aminodwufenyloamino-2-sulfonowy, z 4-chloro-3-nitro-4'-metylobenzofenonem i otrzymuje związek o wzorze 4.

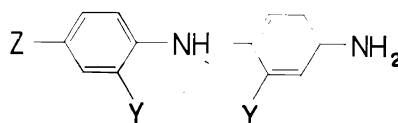
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako środek wiążący kwas stosuje się węglan sodu, wodorotlenek sodu lub tlenek magnezu.



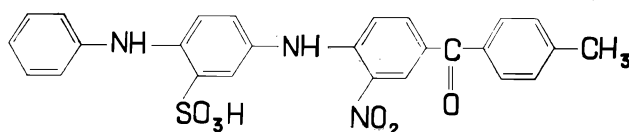
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4