

Patent dodatkowy
do patentu _____Kl. 22 a, ~~22~~ 29/08

Zgłoszono: 08.XI.1966 (P 117 252)

Pierwszeństwo: 09.XI.1965 Szwajcaria

MKP C 09 b 29/08

Opublikowano: 25.VI.1970

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników
monoazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników monoazowych o wzorze 1, w którym W oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę nitrową, cyjanową względnie karboalkoksyłową, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca, X oznacza atom wodoru, grupę alkilową względnie alkoksylową, Y oznacza atom wodoru lub chlorowca względnie grupę alkoksylową lub acyloaminową, symbol alk oznacza grupę alkilenową, zaś R oznacza grupę alkilową lub alkiloaryłową.

Sposobem według wynalazku, zdwuazowaną aminę o ogólnym wzorze 3, w którym podstawniki Z i W mają wyżej podane znaczenie, poddaje się sprzęganiu ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, a następnie wytworzony barwnik wyodrębnia się w znany sposób.

Jako składnik czynny stosuje się pochodne p-nitroaniliny o wzorze ogólnym 3, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie takie jak na przykład: 1-amino-4-nitrobenzen, 1-amino-2-chloro-4-nitrobenzen, 1-amino-2,6-dwuchloro-4-nitrobenzen, 1-amino-2-metylo-4-nitrobenzen, 1-amino-2-cyjano-4-nitrobenzen, 1-amino-2,4-dwunitrobenzen, 1-amino-2,4-dwunitro-6-chlorobenzen, 1-amino-2,4-dwunitro-6-bromobenzen.

Jako składniki bierne stosuje się przede wszystkim aminy o wzorze 4, w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie, n — oznacza liczbę 1—4.

2

Jako przykłady można wymienić składniki bierne przedstawione wzorami 4—13.

Wyżej wymienione składniki bierne można otrzymywać znanymi sposobami, na przykład przez alkilowanie monocyjanoetyloaminy odpowiednimi benzenosulfoestrami 2-alkilooksyetanolu.

Sprzęganie prowadzi się również w znany sposób na przykład obojętnym lub kwaśnym środowisku, ewentualnie w obecności octanu sodowego lub podobnej substancji buforowej, wpływającej na szybkość sprzęgania albo w obecności katalizatora, takiego jak na przykład pirydyna lub jej sole.

Po reakcji sprzęgania utworzone barwniki można oddzielić z mieszaniny reakcyjnej, na przykład przez odsączenie, ponieważ praktycznie są one nierozpuszczalne w wodzie.

Zamiast pojedynczego składnika czynnego można również stosować mieszaninę dwóch lub kilku składników czynnych i zamiast jednego składnika biernego — mieszaninę dwóch lub kilku składników biernych.

Nowe barwniki otrzymane sposobem według wynalazku po przeprowadzeniu w postaci zdyspergowaną nadają się do barwienia syntetycznych włókien zwłaszcza wytworzonych z aromatycznych poliestrów. Otrzymuje się intensywne wybarwienia od oranżowych do niebieskich odporne na światło i sublimowanie.

W przeciwieństwie do barwników omawianych w brytyjskim opisie patentowym nr 843 906, które zawierają grupę N — acyloksyalkilową zamiast grupy N — alkoksyalkilowej, barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku odznaczają się znacznie mniejszą wrażliwością na alkalia.

Natomiast w porównaniu z barwnikami wytwarzanymi według opisu patentowego Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1 135 539, które charakteryzują się bardzo słabym powinowactwem do włókien z 2,5 octanu celulozy, barwniki według wynalazku odznaczają się dobrym powinowactwem do tych włókien, dając w efekcie bardziej intensywne, żywe wybarwienia.

Do barwienia stosuje się nowe barwniki w postaci subtelnie rozproszonych przy dodaniu środków dyspergujących, takich jak mydło, ługi posulfitowe lub syntetycznych środków piorących lub połączenia różnych środków zwilżających i dyspergujących. Korzystnie przed farbowaniem przeprowadza się barwnik w preparat, zawierający środek dyspergujący oraz subtelnie rozdrobniony barwnik. Preparaty takie przy rozcieńczeniu wodą wytwarzają zawiesinę. Preparaty otrzymuje się w znany sposób, na przykład przez wytrącanie barwnika z kwasu siarkowego i zmielenie oddzielonego osadu z ługiem posulfitowym lub zmielenie barwnika w urządzeniu do mielenia o wysokiej sprawności w postaci suchej lub mokrej ewentualnie z dodatkiem środka dyspergującego w trakcie mielenia.

Nowe barwniki dzięki ich odporności na alkalia są odpowiednie zwłaszcza do farbowania tak zwanym sposobem utrwalania na gorąco. W tym celu barwioną tkaninę impregnuje się wodną zawiesiną barwnika, zawierającą 1—50% mocznika i środek zagęszczający, zwłaszcza alginian sodu, korzystnie w temperaturze najwyższej 60°C, po czym wyżyma, korzystnie w taki sposób, aby ciężar impregnowanego materiału wzrósł o 50—100%.

W celu utrwalenia barwnika impregnowanego tkaninę po uprzednim wysuszeniu na przykład w ciepłym strumieniu powietrza ogrzewa się do temperatury powyżej 100°C na przykład do 180—220°C.

Szczególnie korzystny jest wyżej wspomniany sposób utrwalania w barwieniu tkanin mieszanych z włókien poliestrowych i celulozowych, zwłaszcza z bawełny. W tym przypadku наносzony roztwór, oprócz barwników według wynalazku zawiera barwniki odpowiednie do barwienia bawełny, zwłaszcza barwniki kadziowe lub barwniki reaktywne, to znaczy barwniki, które tworzą z włóknem celulozowym trwałe wiązanie chemiczne, a więc na przykład barwniki zawierające resztę chlorotriazynową lub chlorodwuazynową.

W tym ostatnim przypadku okazało się celowym dodawanie do roztworu do fulardowania środka wiążącego kwas, na przykład węglanu, fosforanu, boranu lub nadboranu metalu alkalicznego lub ich mieszanin. Przy stosowaniu barwników kadziowych konieczne jest traktowanie fulardowanej tkaniny po obróbce cieplnej, wodnym alkalicznym roztworem środka redukującego zwykle stosowanego w farbowaniu barwnikami kadziowymi.

Otrzymane wybarwienia korzystnie poddaje się dalszej obróbce, na przykład przez ogrzewanie z wodnym roztworem niejonowego środka piorącego.

5 Dzięki ich dobrej rezerwie w stosunku do wełny, barwniki według wynalazku odpowiednie są szczególnie do barwienia tkanin mieszanych z poliestrów i wełny.

10 Barwniki można nanosić również przez drukowanie. W tym celu stosuje się na przykład farbę drukarską, która oprócz normalnie stosowanych w drukarstwie środków pomocniczych, jak środki zwilżające i zagęszczające zawiera dobrze zdyspergowany barwnik ewentualnie w mieszaninie z jednym z wyżej wymienionych barwników dla bawełny ewentualnie w obecności mocznika lub 15 środka wiążącego kwas.

20 W następujących przykładach części, o ile nie jest podane inaczej, oznaczają części wagowe, procenty — procenty wagowe, a temperatury są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 13,8 części 1-amino-4-nitrobenzenu rozpuszcza się w 30 częściach wody i 30 30 częściach stężonego kwasu solnego. Po dodaniu 80 części lodu wprowadza się 6,9 części azotynu sodu i miesza aż do uzyskania przezroczystego i prawie bezbarwnego roztworu dwuazowego, który wlewa się do roztworu 20,4 części N'-cyjanoetylo-N-metoksyetyloaniliny w 600 40 częściach objętościowych 2n kwasu siarkowego. Po dodaniu nasyconego roztworu octanu sodu wytrąca się barwnik o wzorze 14, który barwi jedwab octanowy, nylon, włókno trójoctanowe i poliestrowe na świecący kolor pomarańczowo-czerwony.

35 Przykład II. 17,25 części 1-amino-2-chloro-4-nitrobenzenu wprowadza się porcjami do 60 części stężonego kwasu siarkowego, w którym zostało rozpuszczone 6,9 części azotynu sodu, po czym wylewa do 400 części lodu i otrzymuje przezroczysty żółty roztwór.

40 Otrzymany roztwór dwuazowy dodaje się jak w przykładzie I do roztworu 28,0 części N-cyjanoetylo-N-benzyllooksyetyloaniliny w 100 częściach objętościowych kwasu octowego lodowatego. Dodatkiem octanu sodowego wytrąca się barwnik, który zabarwia jedwab octanowy, nylon, włókno trójoctanowe i poliestrowe na odcień czerwony.

Przykład III. 16,3 części 1-amino-2-cyjano-4-nitrobenzenu dwuazuje się jak w przykładzie II.

50 Otrzymany roztwór dwuazowy dodaje się jak w przykładzie I do roztworu 25,3 części 3-chloro-N-cyjanoetylo-N-etoksyetyloaniliny w 600 częściach objętościowych 2n kwasu siarkowego. Utworzony barwnik wytrącony całkowicie za pomocą octanu sodu barwi jedwab octanowy, nylon, włókna trójoctanowe i poliestrowe na kolor niebiesko-czerwony.

60 Przykład IV. 19,6 części 1-amino-2-karbometyloksy-4-nitrobenzenu dwuazuje się jak w przykładzie II.

Otrzymany roztwór dwuazowy dodaje się jak w przykładzie I do roztworu 26,1 części 3-acetamino-N-cyjanoetylo-N-metoksyetyloaniliny w 600 65 częściach objętościowych 2n kwasu siarkowego. Wytrącony octanem sodowym barwnik barwi jed-

wab octanowy, nylon, włókno trójoctanowe i poliestrowe na kolor czerwony z odcieniem niebieskim.

Przykład V. 19,75 części 1-amino-2,6-dwuchloro-4-nitrobenzenu dodaje się porcjami do 600 części stężonego kwasu siarkowego, w którym rozpuszczono 6,9 części azotynu sodowego, po czym wylewa na 400 części lodu i otrzymuje przezroczysty, żółty roztwór.

Otrzymany roztwór wlewa się do roztworu z 29,1 części 1-metoksy-2-(N-cyanoetylo-N-metoksyetylo)-amino-4-propionyloaminobenzenu w 100 częściach objętościowych lodowatego kwasu octowego. Wytrącony przez dodanie octanu sodu barwnik barwi jedwab octanowy, nylon, włókno trójoctanowe i poliestrowe na odcień fioletowy.

Przykład VI. 21,7 części 1-amino-2-bromo-4-nitrobenzenu dwuazuje się jak w przykładzie V.

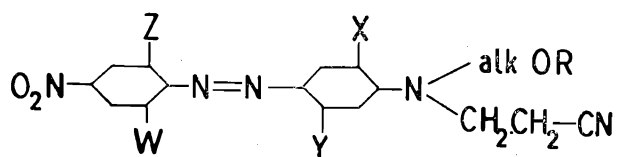
Otrzymany roztwór dwoazowy dodaje się do roztworu 1,4-dwumetoksy-2-(N-cyanoetylo-N-metoksyetylo)-aminobenzenu w 100 częściach objętościowych lodowatego kwasu octowego i wytrąca utworzony barwnik octanem sodowym. Otrzymany barwnik barwi jedwab octanowy, nylon, włókno trójoctanowe i poliestrowe na odcień niebiesko-czerwony.

W następującej tablicy podany jest szereg dalszych barwników, które otrzymuje się przez sprzęganie dwuazowanych w sposób podany w poprzednich przykładach wyszczególnionych w kolumnie I składników czynnych ze składnikami biernymi wymienionymi w kolumnie II, a w kolumnie III podane jest otrzymane zabarwienie włókien poliestrowych.

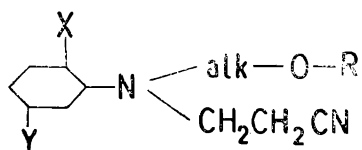
	I	II	III
1	wzór 15	wzór 16	pomarańczowo-czerwone
2	wzór 17	"	czerwone
3	wzór 18	"	niebiesko-czerwone
4	wzór 19	"	żółto-czerwone
5	wzór 15	wzór 20	pomarańczowe
6	wzór 21	"	szkarłatne
7	wzór 22	"	brunatno-pomarańczowe
8	wzór 18	wzór 23	czerwone
9	wzór 24	"	czerwone
10	wzór 17	wzór 4	czerwone
11	wzór 15	wzór 25	czerwone
12	wzór 17	"	fioletowo-czerwone
13	wzór 19	"	brązowo-czerwone
14	wzór 18	"	fioletowe
15	wzór 17	wzór 26	pomarańczowe

Zastrzeżenie patentowe

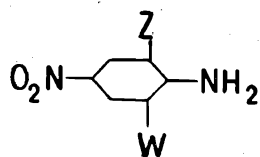
Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników monoazowych o wzorze 1, w którym W oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę nitrową, cyjanową względnie karboalkoksylową, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca, X oznacza atom wodoru lub grupę alkilową względnie alkoksylową, Y oznacza atom wodoru lub chlorowca względnie grupę alkilową, alkoksylową lub acyloaminową, symbol alk oznacza grupę alkilenową, zaś R oznacza grupę alkilową lub alkiloarylową, znamienny tym, że zdwuazowaną aminę o ogólnym wzorze 3, w którym Z i W mają wyżej podane znaczenie, poddaje się sprzęganiu ze składnikiem biernym o ogólnym wzorze 2, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.



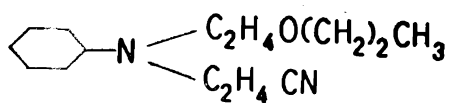
Wzór 1



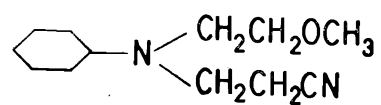
Wzór 2



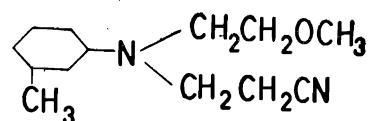
Wzór 3



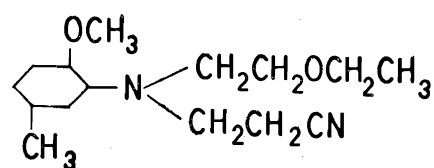
Wzór 4



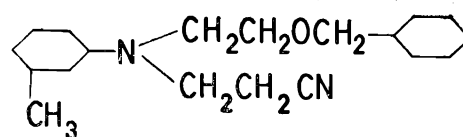
Wzór 5



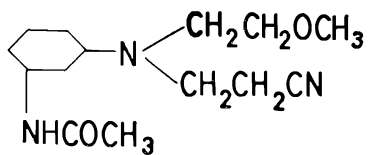
Wzór 6



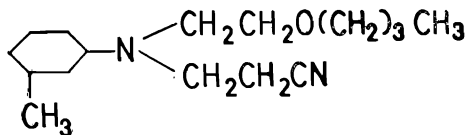
Wzór 7



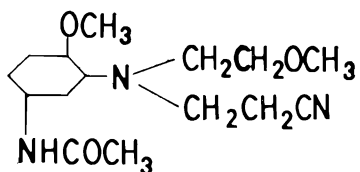
Wzór 8



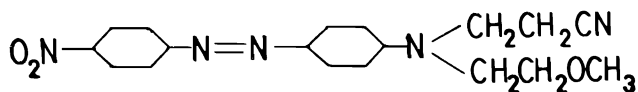
Wzór 9



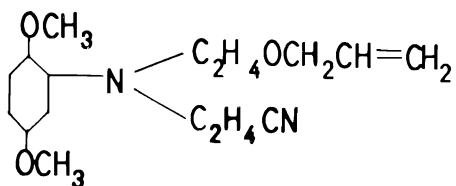
Wzór 13



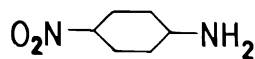
Wzór 10



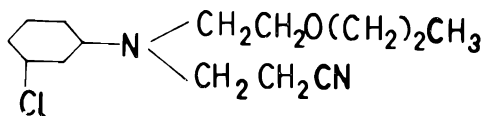
Wzór 14



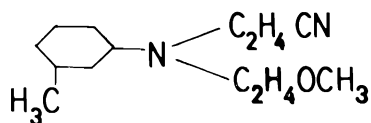
Wzór 11



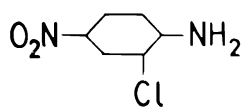
Wzór 15



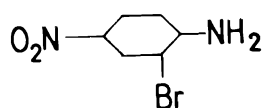
Wzór 12



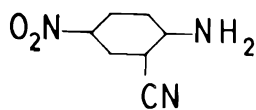
Wzór 16



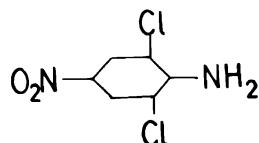
Wzór 17



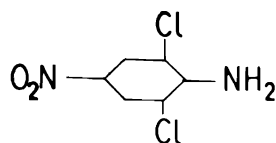
Wzór 21



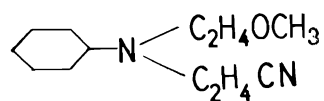
Wzór 18



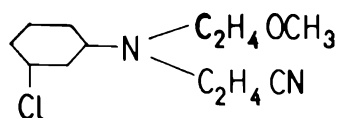
Wzór 22



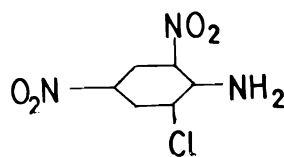
Wzór 19



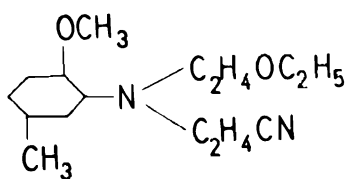
Wzór 23



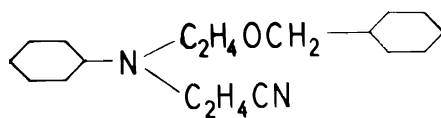
Wzór 20



Wzór 24



Wzór 25



Wzór 26