

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63310

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07. III. 1967 (P 119 359)

Pierwszeństwo: 17. III. 1966 Szwajcaria

Opublikowano: 25.IX.1971

Kl. 22 a, 23/14

MKP C 09 b, 23/14



Właściciel patentu: C I B A S. A., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników
styrylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych, nierozpuszczalnych w wodzie barwników styrylowych.

Stwierdzono, że otrzymuje się wartościowe nowe, nierozpuszczalne w wodzie barwniki styrylowe o wzorze 1, w którym R_1 oznacza rodnik pirydyl-alkilowy, pirydyl-alkiloaminoalkilowy albo pirydyl-alkoksyalkilowy, R_2 oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilową, X oznacza grupę cyjanową, grupę estru kwasu karboksylowego lub grupę alkilo-, aralkilo- albo arylosulfonylową albo grupę o wzorze $CONR_4R_5$, w którym R_4 i R_5 oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe albo aralkilowe, a Y_1 i Y_2 oznaczają atomy wodoru, chlorowca lub grupy alkilowe albo alkoksylowe, jeżeli aldehyd o wzorze 2, w którym R_1 , R_2 , Y_1 i Y_2 mają podane znaczenie, poddaje się kondensacji ze związkiem o wzorze ogólnym $NC-CH_2-X$, w którym X ma wyżej podane znaczenie.

Dla wykonania sposobu według wynalazku nadają się jako substancje wyjściowe w szczególności aldehydy o wzorze 3, w którym Y_1 i Y_2 mają podane znaczenie, R_2 oznacza rodnik alkilowy, acyloalkilowy lub aralkilowy, a R_3 oznacza atom wodoru albo rodnik alkilowy. Te aldehydy można otrzymywać przez kondensację odpowiedniego N-alkilo-p-aminobenzaldehydu, przykładowo N-metylo-p-aminobenzaldehydu, N-etylo-p-aminobenzaldehydu, N-butylo-p-aminobenzaldehydu, 2-metylo-4-metyloaminobenzaldehydu, 2-metylo-4-benzyloaminoben-

2

zaldehydu, z winylopirydyną, przykładowo 2-, 3- albo 4-winylopirydyną albo 2-winylo-5-metylopirydyną.

Kondensacja aldehydów z malonitrylem albo estrem alkilowym kwasu cyjanooctowego następuje korzystnie w podwyższonej temperaturze w obecności zasadowego katalizatora, jak na przykład amoniaku, dwumetyloaminy, dwuetyloaminy, piperidyny, octanu piperidyny, alkoholu sodu lub potasu, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika, jak metanol, etanol, benzen, toluen, ksylen, chloroform albo czterochlorek węgla. Przy zastosowaniu rozpuszczalników można przez azeotropową destylację tych ostatnich usuwać w sposób ciągły z mieszaniny reakcyjnej powstającą w reakcji wodę, przez co równowaga reakcji przesuną się ciągle na korzyść produktu kondensacji. Kondensacja może również następować bez zasadowego katalizatora w kwasie octowym lodowatym albo innym kwasie organicznym lub przy nieobecności rozpuszczalnika przez stopienie składników uczestniczących w reakcji w obecności zasadowego katalizatora, przykładowo octanu amonu albo octanu piperidyny.

Zamiast aldehydów można także zastosować jako substancje wyjściowe ich aldiminy, to znaczy produkty ich kondensacji z aminami pierwszorzędowymi, w szczególności aminobenzeny, zatem tak zwane zasady Schiff'a o wzorze 4. R oznacza w podanym wzorze przede wszystkim rodnik benzenowy, przykładowo fenylo- albo sulfofenylo-rodnik. Takie

aldiminy można otrzymać przez kondensację produktów działania formaldehydu i kwasu solnego na aminę o wzorze 5 z nitrobenzenem, przykładowo kwasem nitrobenzenosulfonowym w obecności żelaza i kwasu solnego według przykładu 17 opisu patentowego Stanów Zjednoczonych 2.583.551.

Nowe barwniki nadają się doskonale, po przeprowadzeniu w postać subtelnie rozproszoną, do barwienia i pokrywania drukiem włókien syntetycznych, przykładowo z dwu- i trójoctanu celulozy, poliakrylonitrylu, poliamidów, poliolefin i aromatycznych poliestrów w żółtych odcieniach i doskonałej odporności na światło i sublimację.

W następujących przykładach, jeśli nie podaje się inaczej, części oznaczają części wagowe, procenty — procenty wagowe, a temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 12,7 części 2-(2-N-metyloanilinoetylo)-pirydyny dodaje się w temperaturze 0—5° do mieszaniny 10,5 części dwumetyloformamidu i 15,1 części tlenochloru fosforu i następnie ogrzewa w ciągu 6 godzin w temperaturze około 60°. Po zakończeniu reakcji wylewa się masę reakcyjną dobrze mieszając na mieszaninę złożoną z 200 części lodu i 200 części wody i przez dodanie roztworu wodorotlenku sodu nastawia na wartość pH = 8,5. Po pewnym czasie wytrącony oleisty aldehyd wytrąca się z chloroformem i roztwór chloroformowy odparowuje.

Tak otrzymany aldehyd razem z 4,35 częściami dwunitrylu kwasu malonowego, 0,6 częściami piperidyny i 60 częściami alkoholu metylowego ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Masa zabarwia się intensywnie żółto. Po około 4 godzinach oziębia się mieszaninę i wlewa ją do 500 części wody. Wytrącony barwnik o wzorze 6 zostaje odsączony, przemyty wodą i wysuszony. Barwi on włókna poliakrylonitrylowe i octanocelulozowe z dyspersji wodnej w żółtych odcieniach o doskonałej trwałości.

Przepis barwienia: 1 część barwnika otrzymanego według niniejszego przykładu zostaje zmielona na mokro z 2 częściami 50% wodnego roztworu soli sodowej kwasu 1,1'-dwunaftylometano-2,2'-dwusulfonowego.

Ten preparat barwnika zostaje wymieszany z 40 częściami 10% wodnego roztworu soli sodowej kwasu N-benzyl-μ-benzoimidazolodwusulfonowego. Przez rozcieńczenie wodą przygotowuje się z tego 4000 części kąpieli barwiącej. Wartość pH kąpieli nastawia się na 4,5 za pomocą kwasu octowego.

Do tej kąpieli daje się w temperaturze 80° 100 części oczyszczonej włóknistej substancji poliakrylonitrylowej, podnosi temperaturę w ciągu pół godziny do 100° i barwi w ciągu godziny w temperaturze wrzenia. Po barwieniu oziębia się powoli do temperatury 60°, substancję włóknistą dokładnie płucze i suszy. Otrzymuje się silne żółte zabarwienie o doskonałej trwałości.

Przykład II. 13,56 części 3-(2-N-metyloanilinoetylo)-6-metylopirydyny dodaje się do mieszaniny 10,5 części dwumetyloformamidu i 15,1 części tlenochloru fosforu i następnie ogrzewa w ciągu 6 godzin w temperaturze 60°. Po zakończeniu

reakcji wylewa się masę reakcyjną dobrze mieszając na mieszaninę 200 części lodu i 200 części wody i przez dodanie roztworu wodorotlenku sodu nastawia na wartość pH = 8,5. Wytrącony oleisty aldehyd zostaje wyekstrahowany chloroformem i roztwór chloroformowy zostaje odparowany.

Tak otrzymany aldehyd ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia razem z 4,4 częściami nityrylu kwasu malonowego, 0,6 częściami piperidyny i 60 częściami alkoholu metylowego. Masa zabarwia się intensywnie żółto. Po 4 godzinach mieszaninę oziębia się. Wytrącony barwnik zostaje odsączony, przemyty małą ilością alkoholu metylowego i wysuszony. Barwnik o wzorze 7 barwi poliakrylonitryl i włókna octanocelulozowe z wodnego rozproszenia w żółtych odcieniach o doskonałej trwałości.

Przykład III. 75,5 części N(2'-hydroksyetylo)-1,3-toluidyny, 78,7 części 2-winylopirydyny i 30 części kwasu octowego lodowatego miesza się w temperaturze około 90° w ciągu 40 godzin. Mieszanina zostaje ostudzona, potraktowana roztworem 30 części wodorotlenku sodu w 300 częściach alkoholu i gotowana w ciągu 1 godziny pod chłodnicą zwrotną. Alkohol zostaje oddestylowany, pozostałość rozcieńczona chloroformem i neutralnie przemyta wodą. Roztwór chloroformu zostaje wysuszony i destylowany. N(2'-hydroksyetylo)-N-2''-2'-pirydyloetylo-1,3-toluidyna destyluje przy 155—160°/0,03 mm.

12,8 części N(2'-hydroksyetylo)-N-2''-2'-pirydyloetylo-1,3-toluidyny rozpuszcza się w 35 częściach pirydyny. W temperaturze 20—25° wkrapla się 8,45 części chloru benzoilu, mieszaninę ogrzewa w ciągu 1 godziny do temperatury 80° a potem miesza 1 godzinę. Masę reakcyjną oziębia się i wylewa na mieszaninę 200 części lodu i 200 części wody i przez dodanie roztworu wodorotlenku sodu nastawia na wartość pH = 7. Produkt zostaje wyekstrahowany eterem, ekstrakt eterowy wysuszony i odparowany.

Tak otrzymany benzoiloester dodaje się w temperaturze 0—5° do mieszaniny 8,75 części dwumetyloformamidu i 12,6 części tlenochloru fosforu i następnie ogrzewa w ciągu 6 godzin w temperaturze około 60°. Po zakończeniu reakcji wylewa się masę reakcyjną na mieszaninę 200 części lodu i 200 części wody i przez dodanie roztworu wodorotlenku sodu nastawia na wartość pH = 7,5. Wytrącony aldehyd zostaje oddzielony, przemyty wodą i wysuszony.

11,64 części tak otrzymanego aldehydu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do wrzenia razem z 2,2 częściami dwunitrylu kwasu malonowego, 0,3 częściami piperidyny i 30 częściami alkoholu metylowego. Po 4 godzinach mieszaninę oziębia się. Wytrącony barwnik zostaje odsączony, przemyty małą ilością alkoholu metylowego i wysuszony. Barwnik o wzorze 8 barwi poliester, poliakrylonitryl i włókna octanocelulozowe z wodnej dyspersji w żółtych odcieniach o doskonałej trwałości.

Przepis barwienia: 1 część barwnika otrzymanego według niniejszego przykładu miele się na mokro z 2 częściami 50% wodnego roztworu soli Na kwasu 1,1'-dwunaftylometano-2,2'-dwusulfonowego.

Ten barwnik miesza się z 40 częściami 10% wodnego roztworu soli Na kwasu N-benzylo- μ -heptadecylobenzimidazolo-dwusulfonowego i dodaje 8 części siarczanu amonowego. Przez rozcieńczenie wodą przygotowuje się z tego 4000 części kąpieli barwiącej. Wartość pH kąpieli nastawia się za pomocą kwasu mrówkowego na 5,5.

Do tej kąpieli daje się w temperaturze 50° 100 części oczyszczonej włóknistej substancji poliestrowej, podnosi temperaturę w ciągu pół godziny do 130° i barwi w tej temperaturze jedną godzinę w zamkniętym naczyniu. Następnie płucze się dokładnie. Otrzymuje się silne żółte zabarwienie o doskonałej trwałości.

Przykład IV. 12,8 części N(2'-hydroksyetylo)-N-2'',2'-pirydyloetylo-1,3-toluidyny i 7,2 części fenylizocyjanianu ogrzewa się w ciągu 1 godziny do temperatury 90°.

5 Tak otrzymany uretan przeprowadza się według sposobu opisanego w przykładzie III w aldehyd a następnie w barwnik. Barwnik o wzorze 9 barwi poliestr, poliakrylonitryl i włókna octanocelulozowe z wodnego rozproszenia w żółtych od-
10 cieniach o bardzo dobrej trwałości.

W następującej tabeli przytoczono szereg dalszych barwników o wzorze 1, które otrzymuje się, jeśli kondensuje się według opisanych w poprzed-
15 nich przykładach sposobów odpowiedni aminoben-
zaldehyd z nitylem o wzorze NC-CH₂-X.

Nr	X	Y ₁	Y ₂	R ₁	R ₂	Zabarwienie
1	COOC ₂ H ₅	H	H	CH ₃	wzór 11	żółte
2	wzór 10	"	"	"	"	"
3	CONH ₂	"	"	"	"	"
4	CN	"	"	"	wzór 12	"
5	wzór 10	"	"	"	"	"
6	COOC ₂ H ₅	"	"	"	"	"
7	CN	CH ₃	"	CH ₂ H ₅	wzór 13	"
8	wzór 10	H	"	CH ₃	"	"
9	COOC ₂ H ₅	"	"	"	"	"
10	CN	H	H	C ₂ H ₅	wzór 23	"
11	"	"	"	wzór 14	wzór 11	"
12	"	"	"	C ₂ H ₄ OCH ₃	"	"
13	"	"	"	wzór 15	wzór 11	"
14	"	"	"	C ₂ H ₅	wzór 22	"
15	"	OCH ₃	"	C ₄ H ₉	wzór 11	"
16	"	Cl	"	"	"	"
17	"	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	"	"
18	"	CH ₃	H	wzór 16	"	"
19	"	"	"	wzór 17	"	"
20	"	"	"	wzór 18	"	"
21	"	"	"	wzór 19	"	"
22	"	H	"	wzór 20	wzór 23	"

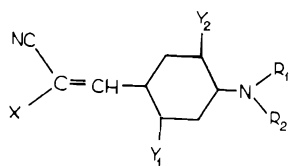
Przykład V. 9,1 części aldiminy o wzorze 24 i 4 części węglanu sodowego rozpuszcza się w 100 częściach wody. Roztwór ten wkrapla się do roztworu 1,45 części dwunitrylu kwasu malonowego w 50 częściach wody, w temperaturze 20°. Mieszaninę miesza się dalej w ciągu 24 godzin. Wytrącony barwnik o wzorze 25 odsacza się, przemywa neutralnie wodą i suszy.

Zastrzeżenia patentowe

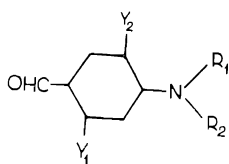
1. Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników styrylowych o wzorze 1, w którym R₁ oznacza rodnik pirydyloalkilowy, pirydyloalkiloaminoalkilowy albo pirydyloalkoksyalkilowy, R₂ oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilową,

50 X oznacza grupę cyjanową, grupę estru kwasu karboksylowego lub grupę alkilo-, aralkilo- albo arylo-sulfonylową albo grupę o wzorze CONR₄R₅, w którym R₄ i R₅ oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe albo aralkilowe, a Y₁ i Y₂ oznaczają atomy wodoru, chlorowca lub grupy alkilowe albo alko-
55 ksyłowe, **znamienny tym**, że aldehyd o wzorze 2, w którym R₁, R₂, Y₁ i Y₂ mają podane znaczenie, lub jego aldiminę, poddaje się kondensacji ze związkiem o wzorze ogólnym NC-CH₂-X, w którym
60 X ma podane znaczenie.

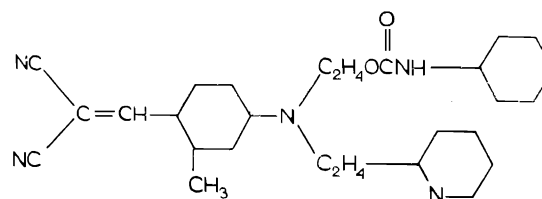
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensacji poddaje się aldehyd o wzorze 4, w którym Y₁ i Y₂ mają podane znaczenie, R₂ oznacza rodnik alkilowy, acyloksyalkilowy albo aralkilowy,
65 a R₃ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy.



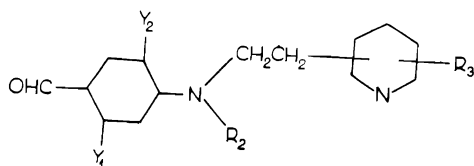
WZÓR 1



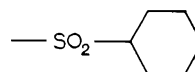
WZÓR 2



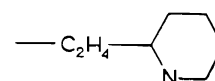
WZÓR 9



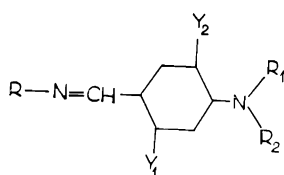
WZÓR 3



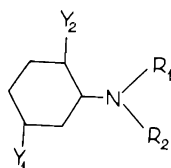
WZÓR 10



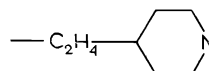
WZÓR 11



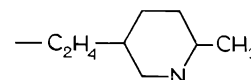
WZÓR 4



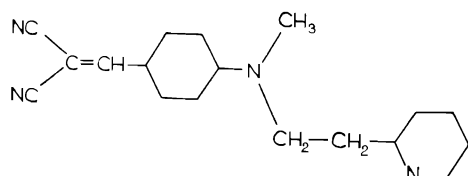
WZÓR 5



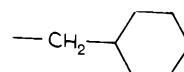
WZÓR 12



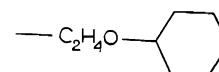
WZÓR 13



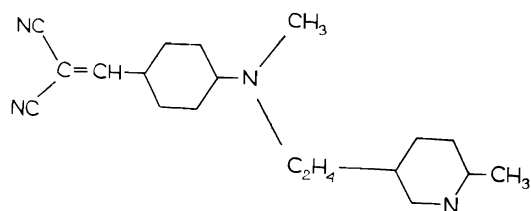
WZÓR 6



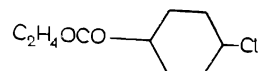
WZÓR 14



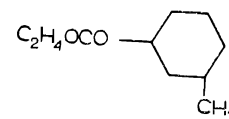
WZÓR 15



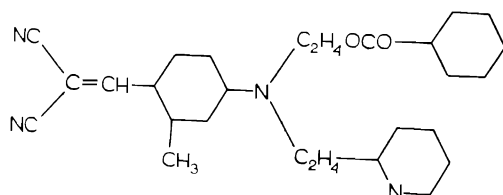
WZÓR 7



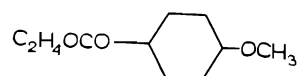
WZÓR 16



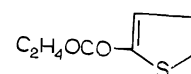
WZÓR 17



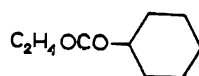
WZÓR 8



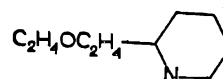
WZÓR 18



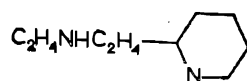
WZÓR 19



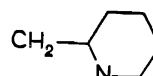
WZÓR 20



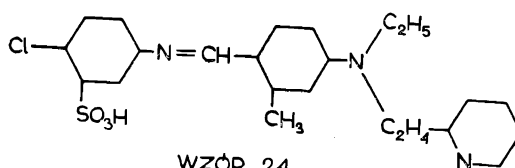
WZÓR 21



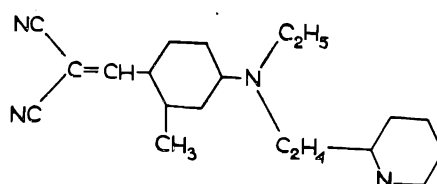
WZÓR 22



WZÓR 23



WZÓR 24



WZÓR 25