



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 14.VIII.1967 (P 122 179)

Pierwszeństwo: 22.IX.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 10.XII.1971

Kl. 22 a, 1/06

MKP C 09 b, 1/06

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

## Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników antrachinonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych nierozpuszczalnych w wodzie.

Stwierdzono, że otrzymuje się nowe, wartościowe barwniki antrachinonowe nierozpuszczalne w wodzie o wzorze 1, w którym X oznacza ugrupowanie tworzące z sąsiednim pierścieniem benzenowym układ chromanu, dehydrochromanu lub benzotiofenu, Z oznacza atom wodoru lub atom chlorowca zwłaszcza chloru lub bromu. Z<sub>1</sub> i Z<sub>2</sub> oznaczają grupy aminowe lub nitrowe, a symbol n oznacza wartość liczbową 1 lub 2, jeżeli poddaje się kondensacji ester dwuborowy 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwunitroantrachinonu, ze związkiem o wzorze 2, w którym Z i X mają wyżej podane znaczenie i w otrzymanym związku zmydla ugrupowania estrowe kwasu borowego, ewentualnie redukuje grupy nitrowe do grup aminowych i ewentualnie traktuje środkiem chlorowującym zwłaszcza bromem przed lub po redukcji grup nitrowych i ewentualnie grupy aminowe alkiluje.

Jako surowce wyjściowe stosuje się zwłaszcza dwueter kwasu borowego 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwunitroantrachinonu ewentualnie podstawionego zwłaszcza atomami chlorowca np. w pozycji 6 lub 7.

Odpowiednie są zwłaszcza związki o wzorze 4, w którym R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> i R<sub>5</sub> oznaczają niższe reszty alkilowe, np. pochodne 2,2,3 i 2,2,4-trójmetylochroma-

2

nu i 2,2,4-trójmetylo-3,4-dehydrochromanu jak i pochodne benzotiofenu.

Reakcję prowadzi się w obecności kwaśnego środka kondensującego, stanowiącego silny kwas, przy czym ze względów technologicznych, a zwłaszcza na wydajność reakcji, stosuje się kwas siarkowy, który może być użyty w różnym stężeniu, korzystnie jako 85—98%, ewentualnie w mieszaninie z kwasem octowym lub borowym, w rozpuszczalniku organicznym jako środowisku reakcji.

Reakcję prowadzi się w temperaturze od —20° do +20° C, korzystnie od —15° do +20° C, jednak często dogodnie stosuje się temperaturę poniżej 0°C, zwłaszcza w celu wprowadzenia podstawnika arylowego w pozycję 3 1,5-dwuoksyantrachinonu.

W otrzymanych związkach grupy nitrowe redukuje się do grup aminowych za pomocą wodosiarczku metalu alkalicznego ewentualnie po zmydleniu grup estrowych kwasu borowego, przy czym barwniki antrachinonowe wytworzone sposobem według wynalazku mogą być przeprowadzone przez traktowanie środkiem chlorowującym, np. chlorem, zwłaszcza bromem w odpowiednie barwniki zawierające chlorowec, przy czym chlorowcowanie prowadzi się korzystnie w organicznym lub nieorganicznym rozcieńczalniku, np. kwasie siarkowym, octowym, chlorobenzenu lub nitrobenzeniu. Chlorowcowane barwniki zawierają korzystnie 0,25—1,5 atomu chlorowca na cząsteczkę barwnika.

Barwniki otrzymane według wynalazku mogą również być traktowane środkiem alkilującym, hydroksyalkilującym lub aralkilującym w celu wprowadzenia ewentualnie podstawionej reszty alkilowej, np. bromkiem etylu, chlorkiem etylu, etylenochlorohydryną, chlorkiem benzylu, jak i estrami kwasu alkilosulfonowego jak ester metylowy kwasu p-toluenosulfonowego, alkilosiarczanami, jak siarczan dwuetylowy lub dwumetylowy, aldehydami, jak zwłaszcza aldehyd mrówkowy, tlenkami alkili, jak tlenek etylenu lub epichlorohydryna, jak też akrylonitryl.

Zamiast siarczanów dwualkilowych można z tym samym powodzeniem zastosować mieszaninę alifatycznego alkoholu, zwłaszcza metanolu lub etanolu z kwasem siarkowym.

Alkilowanie prowadzi się korzystnie przy ogrzewaniu w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, np. w chlorowcowęglowodorach, jak chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen, nitrowęglowodorach, jak nitrobenzen lub nitronaftalen, hydroksybenzenach, jak fenol lub krezole, w amidach kwasów, jak dwumetyloformamid lub N-metylopirolidon lub również w dwumetylosulfotlenku. Przy alkilowaniu halogenkami alkilowymi korzystnie stosuje się środek wiążący kwas, np. węglan alkaliczny.

Alkilowanie środkiem hydroksyalkilującym prowadzi się korzystnie przy ogrzewaniu z estrem kwasu chloromrówkowego odpowiedniej chlorowcowej pochodnej alkoholu, korzystnie w obecności środka wiążącego kwas, np. węglanu alkalicznego lub octanu alkalicznego. Korzystnie stosuje się ester kwasu chloromrówkowego niższych, alifatycznych  $\alpha,\beta$ -lub  $\alpha,\gamma$ -chlorowcoalkoholi, np. etylenochlorohydrynę, 1-chloro-2-hydroksypropan, 2-chloro-3-hydroksypropan, 1-chloro-3-hydroksypropan, 1-chloro-2-hydroksybutan, lub 3-chloro-4-hydroksybutan. Stosuje się korzystnie 2—6-moli, zwłaszcza 3—5 M estru kwasu chloromrówkowego na 1 M dwuhydroksydwuaminoantrachinonu i przy takim stosunku ilościowym przeciętnie wprowadza się jedną grupę hydroksyalkilową.

Reakcja pomiędzy dwuhydroksydwuaminoantrachinonem i estrem kwasu chloromrówkowego według sposobu opisanego w Chemical Abstracts 51, 7018 (1957) zachodzi w wysokowrzącym rozpuszczalniku organicznym, np. w chlorobenzenie, nitrobenzenie lub pirydynie. Przyjmuje się, że przy takiej reakcji co najmniej jedna grupa aminowa dwuhydroksydwuaminoantrachinonu reaguje z estrem chloroalkilowym kwasu chloromrówkowego podczas odszczepienia 2 M chlorowcowęglowodoru z utworzeniem pierścienia heterocyklicznego o wzorze 3. Przez ogrzewanie tak otrzymanego produktu pośredniego, w wodnym roztworze wodorotlenku alkalicznego, pierścień hydrolizuje i przy odszczepieniu dwutlenku węgla tworzy się odpowiedni hydroksyalkiloaminoantrachinon.

Obróbkę otrzymanego produktu alkilowania prowadzi się korzystnie przez oddzielenie rozpuszczalnika za pomocą bezpośredniej destylacji i rozcieńczenie wodą pozostałości podestylacyjnej, lub przez usunięcie rozpuszczalnika za pomocą destylacji z parą wodną. Wytracony barwnik można również wyodrębnić przez odsączenie.

Nowe dwuhydroksydwuaminoantrachinony otrzymane sposobem według wynalazku stanowią cenne barwniki o doskonałym powinowactwie do włókien poliestrowych, zwłaszcza włókien polietylenotereftalowych i barwią je na czyste odcienie niebieskie do zielonkawo-niebieskich o doskonałej odporności na światło i sublimację. Ponadto nowe barwniki wykazują dobrą rezerwę na bawełnie.

Nowe barwniki stosuje się do barwienia korzystnie w postaci doskonale rozdrobnionej z dodatkiem środków dyspergujących, jak mydła, ługi celulozowo-sulfitowe lub syntetyczne środki piorące, albo w połączeniu z rozmaitymi środkami zwilżającymi i dyspergującymi. Z reguły, przed barwieniem korzystnie jest przeprowadzić barwnik w preparat barwiący, który zawiera dobrze rozdrobniony barwnik oraz środek dyspergujący, tak że przy rozcieńczeniu tego preparatu farbiarskiego wodą otrzymuje się subtelną zawiesinę. Takie preparaty barwiące otrzymuje się w znany sposób, np. przez wytrącenie barwnika z kwasu siarkowego i roztarcie tak otrzymanego szlamu z ługiem posiarczynowym, ewentualnie przez zmielenie barwnika w wysoko-sprawnym urządzeniu mielącym w postaci suchej lub wilgotnej, z dodatkiem lub bez środka dyspergującego w trakcie procesu mielenia.

Nowe barwniki ze względu na odporność na ług alkalia są szczególnie odpowiednie do barwienia tak zwanym sposobem termicznego utrwalania, według którego produkt przeznaczony do barwienia napawa się wodną zawiesiną barwnika zawierającą korzystnie 1—50% mocznika oraz środek zagęszczający zwłaszcza alginian sodowy, przy czym proces napawania korzystnie prowadzi się w temperaturze nie wyższej od 60° C. Nasycony materiał wyżyma się następnie w znany sposób, tak aby ilość naniezionej cieczy barwiącej wynosiła 50—100% wagi suchego materiału.

W celu utrwalenia barwnika wysycony cieczą barwiącą materiał ogrzewa się, korzystnie po uprzednim wysuszeniu, np. za pomocą strumienia powietrza, do temperatury ponad 100° C np. 180—220° C.

Wymieniony sposób termicznego utrwalania jest szczególnie dogodny do barwienia mieszanych tkanin z włókien poliestrowych i celulozowych, zwłaszcza bawełny. W takim przypadku ciecz do napawania zawiera oprócz barwników według wynalazku również barwniki używane do barwienia bawełny, zwłaszcza barwniki kadziowe lub reaktywne, to jest barwniki, które są utrwalone na włóknie celulozowym przez utworzenie chemicznego wiązania, a więc np. barwniki zawierające reszty chlorotriazynewe lub chlorodiazynowe.

W tym ostatnim przypadku okazało się celowe dodawanie do roztworu napawającego środek wiążący kwas, np. węglan alkaliczny lub fosforan alkaliczny, boran lub nadboran alkaliczny lub ich mieszaniny. Przy stosowaniu barwników kadziowych konieczne jest, napawaną tkaninę po jej ogrzaniu traktować, wodnym roztworem alkalicznym środka redukującego używanego przy barwieniu kadziowym.

Otrzymane wybarwienia poddawane są korzystnie następnej obróbce, np. ogrzewaniu w wodnym roztworze środka piorącego pozbawionego jonów.

Barwniki mogą być наносzone zamiast przez impregnowanie również przez drukowanie. W tym celu stosuje się np. farbę drukarską zawierającą oprócz zwykle używanych w drukarstwie środków pomocniczych, jak środki zwilżające i zagęszczające, doskonale rozdrobniony barwnik ewentualnie w mieszaninie z wyżej wymienionym barwnikiem do bawełny, ewentualnie w obecności mocznika i/lub środka wiążącego kwas.

W niżej podanych przykładach, części oznaczają części wagowe o ile inaczej nie podano, procenty oznaczają procenty wagowe a temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I: 16,5 części, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwunitroantrachinonu dodaje się do 370 części 98% kwasu siarkowego i zadaje 25 częściami kwasu borowego, przy czym mieszanina reakcyjna zmienia zabarwienie na fioletowe. Następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury  $-5$  do  $-10^{\circ}$  i wkrapla w ciągu 1 godziny 21 części 2,2,4-trójmetylo-3,4-dehydrochromanu, przy czym mieszanina reakcyjna zabarwia się na kolor niebieski i miesza się w ciągu następnych 2 godzin w tej samej temperaturze, po czym roztwór wylewa się na mieszaninę 2760 części lodu i 920 części wody powodując wytrącenie produktu. Uzyskaną mieszaninę ogrzewa się następnie do wrzenia w ciągu 15 minut utrzymuje się w stanie wrzenia, odsąca na gorąco i przemywa wodą aż do uzyskania odcieku o odczynie obojętnym.

Wilgotny płatek filtracyjny oraz 80 części 18% roztworu wodorosiarczynu sodowego w mieszaninie wody i etanolu, ogrzewa się w temperaturze wrzenia w ciągu 2 godzin pod chłodnicą zwrotną, następnie ochładza się, sączy i przemywa osad aż do uzyskania produktu o obojętnym odczynie, następnie wilgotny produkt zadaje się 200 częściami objętościowymi 2 N roztworu kwasu solnego i ogrzewa w temperaturze wrzenia, po czym ponownie sączy, przemywa aż do uzyskania przesącza o obojętnym odczynie i suszy. Otrzymuje się około 30 części barwnika, który wybarwia włókno polietylenotereftalowe w odcieniu zielonkawo-niebieskim o bardzo dobrej odporności na sublimowanie i światło.

Przepis barwienia: 100 części materiału włóknistego z polietylenotereftalonu oczyszcza się w ciągu pół godziny w kąpeli zawierającej 1000 części wody 1—2 części soli sodowej kwasu N-benzyl-1- $\mu$ -heptadecylobenzimidazolodwusulfonowego i 1 część stężonego, wodnego roztworu amoniaku. Następnie materiał wprowadza się do kąpeli barwiącej o 3000 częściach wody, której dodano 1,5 części 80% kwasu octowego i w której zdyspergowano 5 części barwnika z dodatkiem 4 części produktu przyłączenia 5—8 moli tlenu etylenu do soli sodowej kwasu N-metylo-u-heptadecylobenzimidazolodwusulfonowego. Całość ogrzewa się do temperatury  $130^{\circ}\text{C}$  w naczyniu ciśnieniowym i utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu 1 godziny. Następnie w temperaturze  $130^{\circ}\text{C}$  (lub po ochłodzeniu do  $95^{\circ}$ ) usuwa się kąpiel farbiarską, dwukrotnie płucze się na zimno i suszy.

Przykład II. Jeśli użyje się 18 części 2,2,4-trójmetylo-3,4-chromanu (otrzymanego przez katalityczne uwodornienie 2,2,4-trójmetylo-3,4-dehydrochromanu) i postępuje się według sposobu opisanego

go w przykładzie I, to otrzymuje się 22 części barwnika, który barwi włókno polietylenotereftalowe w odcieniu niebieskim o bardzo dobrej odporności na sublimowanie i światło.

Przykład III. 2,8 części barwnika otrzymanego według przykładu I, około 0,1 część bromku żelazowego i 110 części objętościowych nitrobenzenu ogrzewa się w temperaturze  $120^{\circ}$  i miesza w ciągu 15 minut, po czym w tej samej temperaturze wkrapla się 2,4 części bromu, w ciągu 20 minut i mieszając dalej utrzymuje w tej samej temperaturze w ciągu 5 godzin. Następnie mieszaninę chłodzi się i poddaje destylacji z parą wodną, w celu całkowitego usunięcia nitrobenzenu, po czym odsąca i suszy.

Otrzymuje się 3,9 części zielonkawo-niebieskiego produktu, który zawiera około 25% bromu i barwi włókno polietylenotereftalowe na czysto niebieski odcień o bardzo dobrej odporności na światło i sublimowanie.

Przykład IV. 16,5 części 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwunitroantrachinonu wprowadza się do 540 części 90% kwasu siarkowego i zadaje 35 częściami kwasu borowego, przy czym barwa mieszaniny reakcyjnej ulega zmianie na fioletową. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury  $-5$  do  $-10^{\circ}$  i zadaje małymi porcjami doskonale rozdrobnionego benzotiofenu aż fioletowe zabarwienie mieszaniny zmieni się w niebieskie i miesza nadal w tej samej temperaturze w ciągu 2 godzin. Następnie wytrąca się produkt przez wylanie roztworu poreakcyjnego na mieszaninę 2760 części lodu i 2312 części wody i postępuje tak, jak opisano w przykładzie I.

Otrzymuje się około 20 części barwnika, który barwi włókno polietylenotereftalowe w odcieniu niebieskim o bardzo dobrej odporności na sublimowanie i światło.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników antrachinonowych nierozpuszczalnych w wodzie, o wzorze 1, w którym X oznacza ugrupowanie tworzące z sąsiednim pierścieniem benzenowym układ chromanu, dehydrochromanu lub benzotiofenu, Z oznacza atom wodoru lub atom chlorowca zwłaszcza chloru lub bromu,  $Z_1$  i  $Z_2$  oznaczają grupy aminowe lub nitrowe, a symbol n oznacza wartość liczbowa 1 lub 2, **znamienny tym**, że poddaje się kondensacji ester dwuborowy 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwunitroantrachinonu, ze związkiem o wzorze 2, w którym Z i X mają wyżej podane znaczenie i w otrzymanym związku zmydla ugrupowania estrowe kwasu borowego, ewentualnie redukuje grupy nitrowe do grup aminowych i ewentualnie traktuje środkiem chlorującym zwłaszcza bromem przed lub po redukcji grup nitrowych i ewentualnie grupy aminowe alkiluje.

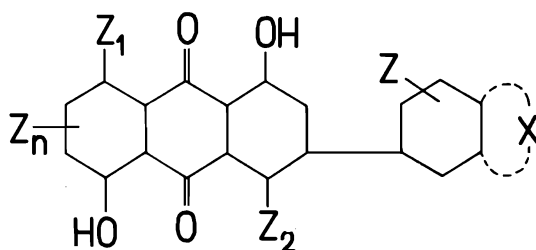
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się związek o wzorze 4, w którym  $R_3$ ,  $R_4$  i  $R_5$  oznaczają niższe reszty alkilowe.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwaśny środek kondensujący stosuje się kwas siarkowy.

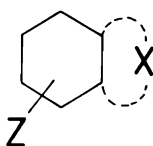
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze od  $-20^{\circ}$  do  $+20^{\circ}$  C, korzystnie od  $-15^{\circ}$  do  $+20^{\circ}$  C.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

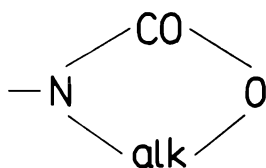
redukuje się grupy nitrowe do grup aminowych za pomocą wodorosiarczku metalu alkalicznego ewentualnie po zmydleniu grup estrowych kwasu borowego.



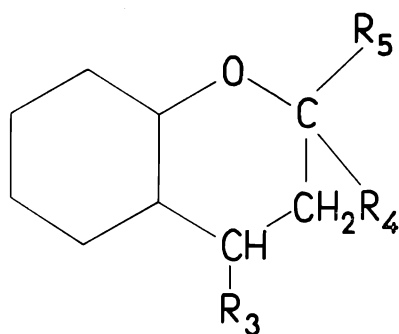
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4