



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22 a, 1/30

Zgłoszono: 11.XI.1967 (P 123 522)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 09 b, 1/30

Opublikowano: 20.I.1971

UKD

Współtwórcy wynalazku: Zdzisław Jankowski, Andrzej Wawrzyniak

Właściciel patentu: Politechnika Łódzka (Katedra Technologii Barwni-
ków), Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania barwników antrachinonowych kwasowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych kwasowych barwników antrachinonowych o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym A oznacza alkilenową resztę prostą lub rozgałęzioną, posiadającą w łańcuchu węglowodorowym 2—10 atomów węgla, X oznacza -H, -Cl, -Br, -NO₂ — resztę alkilową o łańcuchu zawierającym 1—5 atomów węgla, grupę -NHAc, w której Ac oznacza resztę alifatycznego kwasu jednokarboksylowego zawierającego 2—4 atomów węgla, grupę -SO₂NHR, w której R oznacza wodór lub resztę alkilową zawierającą 1—3 atomów węgla, przy czym X usytuowane jest w położeniu 3 lub 4 reszty benzenosulfonylowej.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania nowych barwników antrachinonowych kwasowych przeznaczonych do barwienia i drukowania wyrobów z włókien wełnianych, poliamidowych, jedwabiu naturalnego oraz ich mieszanek, a także do wyrobów z włókien celulozowych naturalnych i regenerowanych.

Sposobem według wynalazku kwas 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowy poddaje się reakcji kondensacji w środowisku wodnym w obecności soli miedziowych w temperaturze 348—353°K z alkilenodwuaminą o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym zawierającym 2—10 atomów węgla w ciągu 1—5 godzin. Produkt reakcji wydziela się z roztworu oziębionego do temperatu-

2

ry 293—298°K samorzutnie lub przez zakwaszenie mieszaniny reakcyjnej kwasem mineralnym, odsąca się go i przemycza wodą.

Otrzymaną pastę rozpuszcza się w wodzie z dodatkiem wodorotlenku sodowego lub wodorotlenku potasowego, ogrzewa w celu całkowitego rozpuszczenia do temperatury 363—368°K, a następnie chłodzi się do temperatury 303—308°K i poddaje reakcji z benzenosulfochlorkiem lub jego pochodną zawierającą w położeniu 3 lub 4 podstawnik X o wyżej podanym znaczeniu, przy czym benzenosulfonylowaniu ulega wolna grupa aminowa zawarta w łańcuchu alifatycznym. Roztwór barwnika oziębia się do temperatury 293—298°K, dodaje się chlorku sodowego po czym wydzielony produkt odsąca się i suszy.

Niżej podane przykłady bliżej wyjaśniają istotę wynalazku nie ograniczając jego zakresu. W poniższych przykładach części wagowe oznaczają gramy, a części objętościowe mililitry.

Przykład I. 191 części wagowych kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego rozpuszcza się w 1300 częściach objętościowych wody i ogrzewa do temperatury 353°K. Do otrzymanego roztworu wlewa się roztwór 175 części wagowych sześciometylenodwuaminy w 300 częściach objętościowych wody oraz zawieszinę zasadowych węglanów miedziowych otrzymaną przez zmieszanie 5 części wagowych siarczynu miedziowego pięciowodnego i 30 części objętościowych



3

wody oraz 20 części objętościowych 10% wodnego roztworu węglanu sodowego. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 353°K w ciągu 2 godzin. Po zakończeniu reakcji kondensacji roztwór chłodzi się do temperatury 293°K i wydzielony barwnik odsąca się i przemywa zimną wodą. Otrzymaną pastę barwnika rozbełtuje się w 1500 częściach objętościowych wody, dodaje się 200 części objętościowych 30% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i ogrzewa do temperatury 368°K.

Po rozpuszczeniu się barwnika roztwór chłodzi się do temperatury 308°K i w tej temperaturze wkrapla się w ciągu 30 minut 114 części wagowych benzenosulfochlorku. Po zakończeniu reakcji acylowania, co stwierdza się chromatograficznie, do mieszaniny dodaje się 1500 części objętościowych wody i odsąca części nierozpuszczalne. Do roztworu o temperaturze 298°K dodaje się 300 części wagowych chlorku sodowego i sączy wydzielony barwnik. Po wysuszeniu odsączonej pasty w temperaturze 343°K otrzymuje się 260 części wagowych suchego barwnika.

Przykład II. Syntezę kwasu 1-amino-4/1',6'-dwuamino sześciometyleno/-antrachinono - 2-sulfonowego przeprowadza się w sposób i z ilości podanej w przykładzie I. Otrzymaną pastę rozbełtuje się w 1500 częściach objętościowych wody, dodaje się 200 części objętościowych 30% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i ogrzewa do temperatury 368°K. Otrzymany roztwór chłodzi się do temperatury 308°K i dodaje porcjami w ciągu 40 minut 186 części wagowych 4-acetanilidosulfochlorku. Po zakończeniu reakcji acylowania, co stwierdza się chromatograficznie, do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 1500 części objętościowych wody i odsąca części nierozpuszczalne. Do otrzymanego roztworu barwnika oziębionego do temperatury 298°K dodaje się 300 części wagowych chlorku sodowego dobrze miesza, a następnie odsąca wydzielony barwnik. Po wysuszeniu pasty w temperaturze 343°K, otrzymuje się 270 części wagowych suchego barwnika.

Przykład III. Syntezę kwasu 1-amino-4/1',6'-dwuamino sześciometyleno/-antrachinono - 2-sulfonowego przeprowadza się w sposób i z ilości podanej w przykładzie I. Otrzymaną pastę rozbełtuje się w 1500 częściach objętościowych wody, dodaje się 200 części objętościowych 30% roztworu wodorotlenku sodowego i ogrzewa do temperatury 368°K. Po rozpuszczeniu barwnika, roztwór chłodzi się do temperatury 308°K i dodaje w ciągu 1 godziny mieszaninę 150 części wagowych p-toluenosulfochlorku i 350 części objętościowych chlorobenzenu.

Po zakończeniu reakcji acylowania co stwierdza się chromatograficznie, roztwór zobojętnia się do pH = 7,0—7,5 za pomocą kwasu mineralnego i oddestylowuje się chlorobenzen z parą wodną. Po zakończeniu destylacji roztwór barwnika oziębia się do temperatury 298°K, dodaje się 250 części wagowych chlorku sodowego, miesza w ciągu 2 godzin i sączy wydzielony barwnik. Po wysuszeniu pasty w temperaturze 323°K otrzymuje

4

się 230 części wagowych suchego barwnika.

Przykład IV. Syntezę kwasu 1-amino-4/1',6'-dwuamino sześciometyleno/-antrachinono - 2-sulfonowego przeprowadza się w sposób i z ilości podanej w przykładzie I. Reakcję acylowania za pomocą 230 części wagowych m-metylosulfonamidobenzeno-sulfochlorku, oraz wydzielanie gotowego barwnika przeprowadza się w sposób podany w przykładzie III. Otrzymuje się 210 części wagowych suchego barwnika.

Przykład V. 191 części wagowych kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego w postaci soli sodowej, rozpuszcza się w 800 częściach objętościowych wody i ogrzewa do temperatury 363°K. Do otrzymanego roztworu wlewa się mieszaninę 96 części wagowych trójmetylenodwuaminy w 200 częściach objętościowych wody oraz roztwór 5 części wagowych siarczanu miedziowego pięciowodnego w 20 częściach objętościowych wody. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 353°K w ciągu 4 godzin.

Po zakończeniu reakcji kondensacji, błękitny roztwór barwnika chłodzi się do temperatury 293°K, wlewa 500 części objętościowych stężonego kwasu solnego i pozostawia do krystalizacji. Wydzielony barwnik odsąca się i przemywa za pomocą 200 części objętościowych 10% wodnego roztworu kwasu solnego i mocno odciska. Otrzymaną pastę barwnika rozpuszcza się w 1200 częściach objętościowych wody, dodaje się 250 części objętościowych 30% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i w temperaturze 308°K dodaje się porcjami w ciągu 30 minut 114 części wagowych benzenosulfochlorku.

Po zakończeniu reakcji acylowania, co stwierdza się chromatograficznie, mieszaninę reakcyjną oziębia się do temperatury 298°K, dodaje się 180 części wagowych chlorku sodowego i sączy wydzielony barwnik. Po wysuszeniu odsączonej pasty w temperaturze 343°K otrzymuje się 220 części wagowych suchego barwnika.

Przykład VI. Do roztworu 191 części wagowych kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego przygotowanego w sposób podany w przykładzie I, wlewa się roztwór 114 części wagowych czterometylenodwuaminy w 200 częściach objętościowych wody i dodaje się roztwór 5 części wagowych siarczanu miedziowego pięciowodnego w 20 częściach objętościowych wody. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 348°K i utrzymuje w tych warunkach w ciągu 1,5 godziny, a następnie pozostawia do oziębienia do temperatury 293°K. Wydzielony barwnik odsąca się i przemywa zimną wodą. Otrzymaną pastę barwnika rozpuszcza się w 1500 częściach objętościowych wody, dodaje się 200 części objętościowych 30% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i ogrzewa do temperatury 368°K.

Po rozpuszczeniu barwnika, roztwór chłodzi się do temperatury 303°K i wkrapla się w ciągu 40 minut 114 części wagowych benzenosulfochlorku. Po stwierdzeniu końca reakcji sposobem chromatograficznym, wlewa się 1000 części objętościowych wody i sączy. Do przesączu o temperaturze 298°K dodaje się 270 części wagowych chlor-

ku sodowego i po dłuższym mieszaniu, sący wydzielony barwnik. Po wysuszeniu otrzymanej pasty barwnika w temperaturze 343°K otrzymuje się 230 części wagowych suchego barwnika.

Przykład VII. Syntezę kwasu 1-amino-4/1',4'-dwuaminoczerometylo/-antrachinono - 2-sulfonowego przeprowadza się w sposób i z ilości podanej w przykładzie VI. Otrzymaną pastę barwnika rozpuszcza się w 1500 częściach objętościowych wody, dodaje się 200 części objętościowych 30% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i ogrzewa do temperatury 368°K. Otrzymany roztwór chłodzi się do temperatury 303°K i w tej temperaturze dodaje się w ciągu 1 godziny mieszaninę 170 części wagowych p-chlorobenzenosulfochloru i 350 części objętościowych chlorobenzenu.

Po zakończeniu reakcji acylowania metodą chromatograficzną, mieszaninę reakcyjną zobojętnia się do pH = 7,0—7,5 za pomocą roztworu kwasu mineralnego i oddestylowuje chlorobenzen z parą wodną. Roztwór barwnika oziębia się do temperatury 298°K, dodaje się 180 części wagowych chloru sodowego i wydzielony barwnik po dłuższym mieszaniu odsąca się i suszy w temperaturze 223°K. Po wysuszeniu otrzymuje się 245 części wagowych suchego barwnika.

Przykład VIII. Syntezę kwasu 1-amino-4/1',4' - dwuaminoczerometyleno/-antrachinono-2-sulfonowego przeprowadza się w sposób i z ilości podanej w przykładzie VI. Reakcję acylowania za pomocą 240 części wagowych m-sulfonamidobenzenosulfochloru oraz wydzielanie gotowego barwnika przeprowadza się w sposób podany w przykładzie VII. Otrzymuje się 200 części wagowych suchego barwnika.

Przykład IX. Syntezę kwasu 1-amino-4/1',4'-dwuaminoczerometyleno/ - antrachinono-2-sulfo-

nowego przeprowadza się w sposób i z ilości podanej w przykładzie VI. Reakcję acylowania za pomocą 150 części wagowych m-nitrobenzenosulfochloru oraz wydzielanie gotowego barwnika przeprowadza się w sposób podany w przykładzie VII. Otrzymuje się 240 części wagowych barwnika.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania barwników antrachinonowych kwasowych o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym A oznacza alkilenową resztę prostą lub rozgałęzioną posiadającą w łańcuchu węglowodorowym 2—10 atomów węgla, X oznacza -H, -Cl, -Br, -NO₂, resztę alkilową o łańcuchu zawierającym 1—5 atomów węgla, grupę -NHAc, w której Ac oznacza resztę alifatycznego kwasu jednokarboksylowego zawierającego 2—4 atomów węgla, grupę -SO₂NHR, w której R oznacza wodór lub resztę alkilową zawierającą 1—3 atomów węgla, przy czym X usytuowane jest w położeniu 3 lub 4 reszty benzenosulfonylowej, **znamienny tym**, że kwas 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowy poddaje się reakcji kondensacji w środowisku wodnym w obecności soli miedziowych w temperaturze 348—353°K z alkilenodwuaminą o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym zawierającym 2—10 atomów węgla, po czym otrzymany produkt poddaje się reakcji z benzenosulfochlorkiem lub jego pochodną zawierającą w położeniu 3 lub 4 podstawnik X o wyżej podanym znaczeniu, w środowisku wodnym w obecności wodorotlenku sodowego lub wodorotlenku potasowego w temperaturze 303—308°K, po czym utworzony barwnik wyosabia się z mieszaniny reakcyjnej w znany sposób i suszy.

