



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57827

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.IX.1966 (P 116 359)

Pierwszeństwo: 10.IX.1965 Szwajcaria

Opublikowano: 30.VIII.1969

Kl. 22 ~~1, 9/02~~

MKP C 09 b

UKD

a, 1/42

1/42

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników antrachinonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cennych, nierozpuszczalnych w wodzie barwników antrachinonowych zawierających 1—2 atomy bromu o wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru lub bromu, a Y oznacza atom wodoru, atom chlorowca albo grupę alkilową, alkoalksylo-

Wzrostki: 5
Wzrostki: 10
Wzrostki: 15
Wzrostki: 20
Wzrostki: 25
Wzrostki: 30

wą, trójfluorometylołą lub karboalkoksylołą. Sposobem według wynalazku 1-amino-5-benzoiloamino-antrachinony o wzorze 2, w którym Y ma wyżej podane znaczenie, traktuje się środkiem bromującym.

Jako przykłady związków wyjściowych należy wymienić 1-amino-5-benzoiloantrachinon, 1-amino-5-o-chlorobenzoiloaminoantrachinon, 1-amino-5-m-chlorobenzoiloaminoantrachinon, 1-amino-5-p-chlorobenzoiloaminoantrachinon, 1-amino-5-o-metylobenzoiloaminoantrachinon, 1-amino-5-m-metylobenzoiloaminoantrachinon, 1-amino-5-p-metylobenzoiloaminoantrachinon, 1-amino-5-o-metoksybenzoiloaminoantrachinon, 1-amino-5-m-metoksybenzoiloaminoantrachinon, 1-amino-5-p-metoksybenzoiloaminoantrachinon, 1-amino-5-o-trójfluorometylobenzoiloaminoantrachinon i 1-amino-5-p-karbo-

metoksybenzoiloaminoantrachinon. Jako środek bromujący korzystnie jest stosować brom jako taki, a mianowicie korzystnie w ilości 1—2 moli, zwłaszcza około 2 moli, na 1 mol 1-amino-5-benzoiloaminoantrachinonu. Bromowanie prowadzi się korzystnie w organicznym rozpuszczalniku, na przykład w lodowatym kwasie octowym,

2

w chlorobenzenie, a zwłaszcza w nitrobenzeniu, korzystnie w podwyższonej temperaturze. W razie potrzeby można do mieszaniny reakcyjnej dodawać znane katalizatory reakcji chlorowcowania, na przykład jod.

Produkty otrzymywane sposobem według wynalazku są cennymi barwnikami o bardzo dobrym powinowactwie do włókien hydrofobowych, takich jak z ostanu celulozy, włókien poliamidowych, a zwłaszcza do włókien z aromatycznych poliestrów. Otrzymywane wybarwienie cechuje bardzo dobra odporność na działanie światła i sublimowanie. Szczególną wartość mają mieszaniny barwników otrzymywanych sposobem według wynalazku, zwłaszcza mieszaniny związków mono- i dwubromowych.

Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku stosuje się do wybarwiania korzystnie w postaci silnie rozdrobnionej i barwi z dodatkiem środków dyspergujących jak mydło, ługi posiarzynowe lub syntetyczne środki piorące albo kombinacje różnych środków zwilżających i dyspergujących. Korzystne jest przeprowadzenie przed barwieniem barwnika w preparat farbiarski, zawierający środek dyspergujący i silnie rozdrobniony barwnik w takiej postaci, że przy rozcieńczeniu preparatu wodą otrzymuje się drobną zawiesinę. Takie preparaty farbiarskie można wytwarzać znanymi sposobami, na przykład przez wytrącanie barwnika z kwasu siarkowego i mielenie otrzy-

nej zawiesiny z ługami posiarczynowymi, ewentualnie też przez mielenie barwnika w wysoce sprawnych urządzeniach mielących na sucho lub w stanie wilgotnym, z dodatkiem lub bez dodatku środków dyspergujących w czasie mielenia.

W celu uzyskiwania mocnych wybarwień na włóknach polietylenotereftalowych korzystnie jest do kąpeli farbiarskiej dodawać środek spęczniający lub prowadzić proces barwienia pod zwiększonym ciśnieniem i w temperaturze powyżej 100°C, na przykład w temperaturze 120°C. Jako środki spęczniające nadają się aromatyczne kwasy karboksylowe, na przykład kwas benzoowy lub salicylowy, fenole, jak na przykład o- lub p-oksydwufenol, aromatyczne związki chlorowcowe, jak chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen lub trójchlorobenzen, fenylometylokarbinol lub dwufenyl. Przy farbowaniu pod zwiększonym ciśnieniem korzystnie jest zakwaszać nieco kąpiel farbiarską, na przykład przez dodatek słabego kwasu, na przykład kwasu octowego.

Tę z omawianych nowych barwników, które nie zawierają fenyłowych grup wodorotlenowych, dzięki odporności na działanie alkali nadają się także do barwienia tak zwaną metodą utrwalania na gorąco. Metoda ta polega na tym, że tkaninę, która ma być barwiona napawa się wodną zawiesiną barwnika, zawierającą korzystnie 1—50% mocznika oraz środek zagęszczający, zwłaszcza alginian sodowy, korzystnie w temperaturze nie wyższej niż 60°C, po czym tkaninę tę wyciska się w zwykły sposób. Korzystnie jest wyciskać tak, aby impregnowany materiał zachował kąpiel farbiarską w ilości 50—100% swego początkowego ciężaru.

W celu utrwalenia barwnika zaimpregnowaną tkaninę suszy się, na przykład w strumieniu ciepłego powietrza i następnie ogrzewa do temperatury powyżej 100°C, na przykład do temperatury 180—220°C.

Metoda ta nadaje się szczególnie do barwienia tkanin mieszanych z włókien poliestrowych i celulozowych, zwłaszcza bawełnianych. W tym przypadku ciecz do napawania oprócz barwników otrzymanych sposobem według wynalazku zawiera także barwniki nadające się do barwienia bawełny, zwłaszcza barwniki kadziowe lub barwniki reaktywne, to znaczy takie, które utrwalają się na włóknie celulozowym przez utworzenie chemicznego wiązania, a więc na przykład barwniki zawierające resztę chlorotriazynową lub chlorodwuazynową. W ostatnim przypadku korzystnie jest do roztworu do napawania dodawać środek wiążący kwas, na przykład węglan alkaliczny, fosforan alkaliczny, boran lub nadboran alkaliczny, względnie ich mieszaniny. Przy stosowaniu barwników kadziowych konieczne jest traktowanie napawanej i wystawionej na działanie ciepła tkaniny wodnym roztworem alkalicznym środka redukującego, jak to zazwyczaj stosuje się przy barwieniu barwnikami kadziowymi.

Dzięki właściwości ochraniańia wełny, barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku nadają się bardzo dobrze do barwienia tkanin mieszanych z włókien poliestrowych i wełny. Wskazane

jest poddawać uzyskane wybarwienia dodatkowej obróbce, na przykład przez ogrzewanie wodnym roztworem niejonowego środka piorącego.

Do nanoszenia omawianych barwników można zamiast napawania stosować nadrukowywania. W tym celu stosuje się na przykład farbę do druku, która oprócz zwykłych środków pomocniczych, stosowanych przy drukowaniu tkanin, jak środki zwilżające i zagęszczające, zawiera silnie zdyspergowany barwnik, ewentualnie zmieszany z jednym z wyżej wymienionych barwników bawełnianych oraz ewentualnie mocznik i/lub środek wiążący kwas.

W porównaniu ze znanymi produktami chlorowania 1-amino-5-benzoiloaminoantrachinonu barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku mają tę zaletę, że wykazują większe powinowactwo do włókien poliestrowych i dają czystsze odcienie.

W niżej podanych przykładach, o ile nie zaznaczono inaczej, części i procenty oznaczają części względnie procenty wagowe.

Przykład I. Do roztworu 68,4 części 1-amino-5-benzoiloaminoantrachinonu w 600 częściach nitrobenzenu wkrapla się w ciągu 1 godziny mieszając w temperaturze 55—60°C 41,5 części bromu rozcieńczonego 33 częściami nitrobenzenu. Miesza się dalej w ciągu 20 godzin w tej samej temperaturze i następnie oddestylowuje nitrobenzen z parą wodną. Pozostałą wodną zawiesinę przesącza się, przemywa osad wodą do uzyskania obojętnego odczynu i suszy. Otrzymuje się 84 części czerwono-pomarańczowego proszku, który topnieje w temperaturze 227—240°C. Jest to 1-amino-2-bromo-5-benzoiloaminoantrachinon. Po przekrystalizowaniu z nitrobenzenu uzyskuje się produkt oczyszczony o temperaturze topnienia 245—246°C. Zawiera on 18,71% Br i 6,58% N, podczas gdy o obliczeń wypada zawartość 18,97% Br i 6,65% N. Barwnik ten barwi włókna poliestrowe na czyste odcienie pomarańczowe, przy czym wybarwienia są bardzo odporne na światło i sublimowanie.

W celu udowodnienia budowy tego związku zmydla się otrzymany 1-amino-2-bromo-5-benzoiloaminoantrachinon 95% kwasem siarkowym na 1,5-dwuamino-2-bromoantrachinin, dwuzuje go kwasem nitrozylosiarkowym i 1,5-tetrazo-2-bromoantrachinon redukuje przez ogrzewanie do wrzenia z alkoholem i wodą. Uzyskany 2-bromoantrachinon przekrystalizowuje się dwukrotnie z lodowatego kwasu octowego i raz z toluenu. Wykazuje on znaną z literatury temperaturę topnienia 204—205°C. Po zmieszaniu z 2-bromoantrachinonem dostępnym w handlu nie stwierdza się obniżenia jego temperatury topnienia.

Przykład II. Do roztworu 136,8 części 1-amino-5-benzoiloaminoantrachinonu o 1000 częściach nitrobenzenu wkrapla się w ciągu 2 godzin początkowo w temperaturze 35°C i po upływie 1/2 godziny w temperaturze 55°C łącznie 141 części bromu, rozcieńczonego 70 częściami nitrobenzenu. Miesza się dalej w ciągu 5 godzin w temperaturze 65—70°C, chłodzi i przesącza, przepłukuje osad 200 częściami nitrobenzenu i następnie metanolem,

po czym osad miesza się w ciągu 1 godziny z 1000 częściami 2% roztworu wodnego kwaśnego siarczynu sodowego w temperaturze pokojowej, odsącza, przemywa wodą do uzyskania obojętnego odczynu i suszy w temperaturze 120°C. Otrzymuje się 155 części czerwonopomarańczowego proszku.

W produkcie tym analiza wykazuje 23,9% Br i 6,1% N, co dowodzi, że chodzi tu o mieszankę 1-amino-2-bromo-5-benzoilaminoantrachinonu z pochodną dwubromową, która prawdopodobnie ma budowę 1-amino-2,4-dwubromo-5-benzoilaminoantrachinonu.

Z wodnej zawiesiny produkt ten barwi włókna poliestrowe na mocne, czyste odcienie pomarańczowe. Wybarwienia te są bardzo trwałe na światło i sublimację, a równocześnie mają dobrą rezerwę wełny. Barwnik ten nadaje się też do barwienia tkanin mieszanych bawełniano-poliestrowych metodą utrwalania na gorąco w kombinacji z barwnikami kadziowymi lub reaktywnymi.

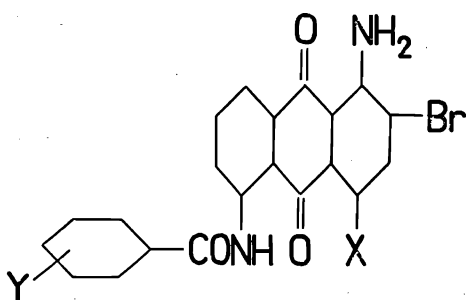
Przepis farbowania. 1 część barwnika otrzymanego w sposób opisany w przykładzie II miesza się z 2 częściami 50% roztworu ługu odpadowego przy produkcji celulozy metodą siarczynową i suszy. Otrzymany preparat miesza się z 40 częściami 10%-owego roztworu wodnego produktu kondensacji alkoholu oktadecylowego z 20 molami tlenu etylenu i dodaje 4 części 40% roztworu kwasu octowego. Po rozcieńczeniu wodą uzyskuje się 400 części kąpieli farbiarskiej. Do kąpieli tej o temperaturze 50°C dodaje się 100 części oczyszczonych włókien poliestrowych, podwyższa temperaturę w ciągu 30 minut do 120—130°C i barwi w

tej temperaturze w ciągu 1 godziny. Następnie materiał płucze się starannie. Uzyskuje się czyste, żywe wybarwienie pomarańczowe o bardzo dobrej odporności na działanie światła i sublimację.

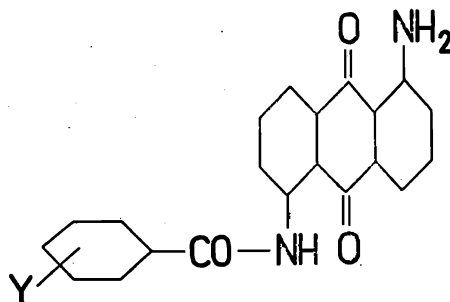
Przykład III. Stosując jako materiał wyjściowy zamiast 1-amino-5-benzoilaminoantrachinonu 1-amino-5-(p-chlorobenzoilo)-aminoantrachinon lub 1-amino-5-(m-metylobenzoilo)-aminoantrachinon albo 1-amino-5-(o-fluorobenzoilo)-aminoantrachinon lub 1-amino-5-(p-metoksybenzoilo)-aminoantrachinon albo 1-amino-5-(p-karbometoksybenzoilo)-aminoantrachinon i postępując w sposób opisany w przykładzie I, otrzymuje się barwniki, które barwią włókna poliestrowe również na odcienie pomarańczowe, przy czym wybarwienia te są bardzo odporne na światło i sublimację.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników antrachinonowych o wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru lub bromu a Y oznacza atom wodoru, atom chlorowca, grupę alkilową, alkoksyłową, trójfluorometylową lub karboalkoksyłową, **znamienny tym**, że 1-amino-5-benzoilaminoantrachinon o wzorze 2, w którym Y ma wyżej podane znaczenie, traktuje się środkiem bromującym.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek bromujący stosuje się brom nie związany.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że bromowanie prowadzi się w organicznym rozpuszczalniku.



Wzór 1



Wzór 2