



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57522

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22 ^{α, 1/22} ~~5, 8/62~~

Zgłoszono. 31. I. 1967 (P 118 786)

Pierwszeństwo: 27. V. 1966 dla zastrz. 1 i 5
02. II. 1966 dla zastrz. 2, 3, 4, 6
Szwajcaria

MKP C 09 b ^{1/22}

Opublikowano: 25. VI. 1969

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników antrachinonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników antrachinonowych.

Stwierdzono, że otrzymuje się nowe wartościowe nierozpuszczalne w wodzie barwniki antrachinonowe o wzorze 1, w którym jeden z podstawników X oznacza grupę aminową, a drugi grupę hydroksylową, A grupę alkilenową, R grupę alkilową, hydroksyalkilową lub fenyłową, albo korzystnie atom wodoru, Y oznacza atom tlenu lub siarki, Z oznacza wodór, chlorowec lub grupę o wzorze $Y-A-OR$, jeśli podda się reakcji dwuhydroksydwuaminoantrachinon o wzorze 2, w którym X ma wyżej podane znaczenie, Hal oznacza atom chlorowca, a Z_1 wodór lub chlorowec, z alkoholem lub tioalkoholem o wzorze $HY-A-OR$, w którym A, R i Y mają wyżej podane znaczenie.

Stosowane jako surowce wyjściowe chlorowcowane dwuhydroksydwuaminoantrachinony otrzymuje się korzystnie przez bromowanie, a zwłaszcza chlorowanie 1,8-dwuhydroksy-4,5-dwuaminoantrachinonu. Chlorowcowanie można przeprowadzić przykładowo przez traktowanie chlorem, bromem, chlorkiem siarczowym w kwasie siarkowym lub w organicznym rozpuszczalniku jak chlorobenzen, nitrobenzen, kwas octowy lodowy lub dwumetyloformamid. Tak otrzymane surowce wyjściowe zawierają 1—2 atomów chlorowca.

Stosowane w sposobie według wynalazku alkohole względnie tioalkohole odpowiadają korzy-

2

stnie wzorowi $HY[(CH_2)_mO]_nH$, w którym Y oznacza atom tlenu lub siarki, m liczbę 2—6, n liczbę 1—3.

5 Przykładowo można stosować glikol etylenowy z uwagi na jego dostępność, jak również i niżej podane związki: glikol 1,3-propylenowy, glikol 1,4-butylenowy, glikol 1,5-pentylenowy, glikol 1,6-heksylenowy, jednometylowy eter glikolu etylenowego, jednoetylowy eter glikolu etylenowego, 10 glikol dwuetylenowy, tioldwuglikol, glikol trójetylenowy, eter jednoetylowy glikolu dwuetylenowego, eter jednobutyłowy glikolu dwuetylenowego, eter jednoheksyłowy glikolu dwuetylenowego, eter 15 jednometyłowy glikolu trójetylenowego, 2-merkaptotanol, 1-merkaptopropan-2,3-diol, 2-hydroksy-2'-merkaptodwuetyloester. Korzystne jest stosowanie jako alkoholu glikolu etylenowego, a jako tioalkoholu 2-merkaptotanolu.

20 Reakcje przeprowadza się przy dużym nadmiarze alkoholu, który w tym przypadku jest jednocześnie reagentem i rozpuszczalnikiem. Stosuje się więc korzystnie co najmniej 10 części alkoholu na 1 część dwuaminodwuhydroksyhalogenoantrachinonu.

25 Przy użyciu tioalkoholu stosuje się jako rozpuszczalnik polioli, a w szczególności glikol etylenowy.

Reakcję prowadzi się w obecności środków alkalicznych, np. węglanów metali alkalicznych lub korzystnie wodorotlenków metali alkalicznych. 30 Jako wodorotlenki stosuje się wodorotlenek sodo-

wy lub potasowy, korzystnie w ilości najmniej 2 moli na mol dwuaminoalogenodwuhydroksy-antrachinonu. Proces prowadzi się korzystnie bez wody w temperaturze 100—130°C.

Produkt reakcji można oddzielić przez odsączenie. W celu usunięcia wodorotlenków alkalicznych i chlorków alkalicznych zaleca się przemywanie produktu wodą do obojętnej reakcji.

Podniesienie wydajności, jak również skrócenie czasu sączenia można uzyskać w niektórych przypadkach stosując zubożenie mieszaniny po reakcyjnej przed sączeniem, np. przez dodatek kwasu octowego lub przez wprowadzenie gazowego dwutlenku węgla.

Otrzymane zgodnie z wynalazkiem nowe barwniki doskonale ciągną na hydrofobowe włókna, takie jak octan celulozy, trójoctan celulozy, poli-amidy, a w szczególności tereftalen polietylenowy i barwią je na czysty niebieski kolor o dobrej odporności na światło i sublimację. Nowe barwniki wykazują ponadto bardzo dobrą zdolność egalizacji i rezerwę w stosunku do wełny oraz dobrze nadają się do druku.

W procesie farbowania nowe barwniki stosuje się w subtelnie rozdrobnionej postaci przy dodatku środków dyspergujących jak mydła, ługi posiarzynowe lub syntetyczne środki piorące, albo zestaw różnych środków zwilżających i dyspergujących. Z reguły celowe jest przeprowadzenie barwników przed barwieniem w preparat farbiarski, który zawiera drobnoziarnisty barwnik i środek dyspergujący w postaci tworzącej przy rozcieńczaniu wodą doskonałą dyspersję. Takie preparaty farbiarskie mogą być otrzymane znany sposób, np. przez wytrącenie barwnika z kwasu siarkowego i zmielenie otrzymanego osadu z ługiem posiarzynowym, ewentualnie przez zmielenie barwnika w formie suchej lub wilgotnej w wysokoefektywnych urządzeniach przemysłowych z dodatkiem lub bez dodatku środków dyspergujących w czasie mielenia.

Do uzyskania mocniejszych wybarwień na włóknach z tereftalenu polietylenowego korzystne jest dodawanie do kąpieli farbiarskiej środka spulchniającego lub w szczególności przeprowadzanie procesu pod ciśnieniem w temperaturze ponad 100°C, przykładowo 120°C. Jako środek spulchniający odpowiednie są aromatyczne kwasy karboksylowe, przykładowo kwas benzoowy lub salicylowy, fenole, np. o- lub p-oksydwufenyl, aromatyczne związki chlorowcowe jak chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen lub tróchlorobenzen, fenylo-metylokarbinol lub dwufenyl. Przy farbowaniu pod ciśnieniem korzystnie jest lekko zakwasić kąpiel, np. przez dodatek słabego kwasu, jak kwas octowy.

Otrzymane wybarwienie poddaje się celowo dalszej obróbce, np. przez ogrzewanie z wodnym roztworem niejonowego środka piorącego. Zamiast nanoszenia barwników przez impregnację można stosować również nanoszenie za pomocą drukowania. W tym celu stosuje się np. preparaty farbiarskie, które obok zwykle stosowanych w druku środków pomocniczych, jak środki zwilżające i zagęszczacze zawierają rozdrobniony barwnik ewentualnie w obecności mocznika i/lub środka wiążącego kwasy.

W poniższych przykładach części oznaczają części

wagowe o ile nie podano inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, temperatury są podane w stopniach Celsjusza, a stosunek między częściami wagowymi i objętościowymi jest taki jak między gramem i cm³.

Przykład I. W kolbie mieszalnikowej z termometrem i chłodnicą zwrotną miesza się w temperaturze 120—125° 220 części glikolu etylenowego i 15,2 części chlorowanego 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuaminoantrachinonu (zawartość chloru 17,8% Cl). Wprowadza się w godzinnych odstępach w sześciu porcjach po 1,45 części, łącznie 8,7 części 91% wodorotlenku potasu i utrzymuje podaną temperaturę w ciągu dalszych 6 godzin.

Oziębia się, odsącza wytrącony barwnik i przemywa najpierw 30 częściami glikolu etylenowego, a następnie wodą do obojętnej przesączu. Otrzymuje się produkt reakcji o wydajności 13 części. Barwnik ciągnie z wodnych dyspersji na włókna octanowe, trójoctanowe, nylonowe, poliestrowe i barwi je na silne czyste kolory niebieskie z odcieniem czerwonym, o dobrym wyrównaniu. Rezerwa w stosunku do wełny dobra. Wybarwienie wykazuje dobrą odporność na światło i sublimację.

Chlorowany 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuaminoantrachinon otrzymuje się przez chlorowanie 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuaminoantrachinonu w dwumetyloformamidzie.

Przepis barwienia: 1 część otrzymanego zgodnie z przykładem I barwnika zmielono na mokro z 2 częściami 50% wodnego roztworu soli sodowej kwasu dwunaftylenometylohdwusulfonowego i wysuszono. Otrzymany preparat barwnika zmieszano z 40 częściami 10% wodnego roztworu soli sodowej kwasu N-benzyl-μ-heptacylobenzimidazolidwusulfonowego i dodano 4 części 40% roztworu kwasu octowego. Po rozcieńczeniu wodą sporządzono 400 części kąpieli farbiarskiej.

Do tej kąpieli wprowadzono w temperaturze 50° 100 części oczyszczonego włókna poliestrowego, podniesiono temperaturę w ciągu pół godziny do 120—130° i barwiono w tej temperaturze w zamkniętym naczyniu w ciągu godziny, po czym starannie przepłukano. Otrzymano czyste niebieskie wybarwienie o dobrej odporności na światło i sublimację.

Przykład II. W kolbie mieszalnikowej ogrzewano w ciągu godziny do temperatury 110—115° mieszaninę składającą się z 330 części glikolu etylenowego, 12 części 2-merkaptotetanolu, 30,4 części chlorowanej 4,8-dwuaminoantrachinony (zawartość chloru 14,4%) i 14 części potażu. Po wyższej temperaturze utrzymano w ciągu 4 godzin, następnie obniżono do temperatury pokojowej i odsączono barwnik. Placek przemyto na nucz 20 częściami glikolu etylenowego, następnie wodą do obojętnej reakcji i wysuszono.

Otrzymano barwnik o wzorze 3 z wydajnością 27,8 części. Chromatografią cienkowarstwową nie stwierdzono żadnego surowca wyjściowego.

Barwnik ciągnie z wodnych dyspersji na włókna octanowe, trójoctanowe, nylonowe, poliestrowe barwiąc wszystkie na silne czyste niebieskie kolory. Otrzymane doskonale wyrównane wybar-

wienie odznacza się dobrą światłoodpornością i odpornością na sublimację.

Chlorowaną 4,8-dwuaminoantrarfufinę otrzymuje się korzystnie przez chlorowanie 1,5-dwuoksy-4,8-dwuaminoantrachinonu w dwumetyloformamidzie.

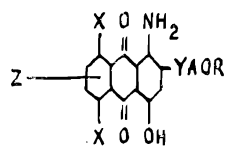
W przypadku stosowania zamiast 2-merkaptetanolu równocząsteczkowych ilości 1-merkaptopropano-2,3-diolu otrzymuje się barwnik, który barwi nylon i włókna poliestrowe na podobne kolory.

Przykład III. W kolbie mieszalnikowej z termometrem i chłodnicą zwrotną zmieszano w temperaturze 120—125° 125 części glikolu etylenowego i 10,5 części bromowanego 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuaminoantrachinonu (zawartość bromu 22,5%). Następnie wprowadzono w godzinnych odstępach w sześciu porcjach po 0,9 części, łącznie 5,4 części 91% wodorotlenku potasowego i utrzymo podaną temperaturę w ciągu 6 godzin. Potem ochłodzono, odsączono wytrącony barwnik, przemyto produkt reakcji i najpierw 20 częściami glikolu etylenowego, a następnie wodą do obojętnej reakcji. Otrzymano produkt reakcji z wydajnością 5,5 części. Właściwości farbiarskie są podobne do właściwości farbiarskich barwnika otrzymanego według przykładu I.

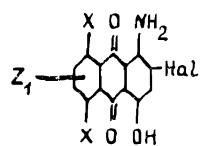
Bromowany 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuaminoantrachinon wytworzono zgodnie ze sposobem podanym w belgijskim opisie patentowym nr 646 113 przez bromowanie 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuaminoantrachinonu w nitrobenzenie w temperaturze 160—165°.

Zastrzeżenia patentowe

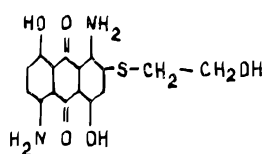
1. Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie barwników antrachinonowych o wzorze 1, w którym jeden z podstawników X oznacza grupę aminową, a drugi oznacza grupę hydroksylową, A oznacza grupę alkilenową, R oznacza grupę alkilową, hydroksyalkilową lub fenylową albo korzystnie atom wodoru, Y oznacza atom tlenu lub siarki i Z oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę o wzorze Y—A—OR, **znamienny tym**, że dwuhydroksydwuaminoantrachinon o wzorze 2, w którym X ma podane znaczenie, Hal oznacza atom chlorowca, a Z₁ oznacza atom wodoru lub chlorowca, poddaje się reakcji z alkoholem lub tioalkoholem o wzorze HY—A—OR, w którym A, R i Y mają wyżej podane znaczenia, w obecności środków alkalicznych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcji alkoholem poddaje się związek o wzorze 5, w którym Hal i Z₁ mają wyżej podane znaczenie.
3. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że reakcji z alkoholem poddaje się monochlorodwuhydroksydwuaminoantrachinon.
4. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się glikol etylenowy.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako tioalkohol stosuje się 2-merkaptetanol.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako środek alkaliczny stosuje się wodorotlenek metalu alkalicznego.



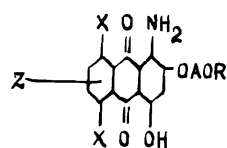
wzór 1.



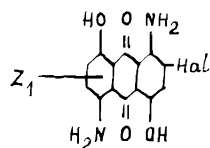
wzór 2



wzór 3.



wzór 4.



wzór 5.