

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

76041

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.02.1969 (P. 131817)

Pierwszeństwo:
19.02.1968 dla zastrz. 1, 2 i 4
19.11.1968 dla zastrz. 3
Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1975

KI. 22a,1/36

MKP C09b 1/36

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych barwników kadziowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników kadziowych o ogólnym wzorze 1, w którym A i B oznaczają zdolne do kadziowania reszty policyklicznych chinonów, X oznacza resztę triazyny lub piramidyny, a Y oznacza resztę 2-(amino-, hydrokso- lub merkapt)-benzotiazolu, -benzoksazolu lub -benzimidazolu.

Stwierdzono, że można wytworzyć nowe barwniki o wzorze 1, jeżeli w dowolnej kolejności kondensuje się triazynę albo pirymidynę, zawierającą odszczepialne podstawniki, zwłaszcza trójchlorowcotriazynę albo trój- albo czterochlorowcopirymidynę, z pierwszorzędową grupą aminową policyklicznych chinonów, w proporcji molowej odpowiednio jak 1:2 oraz z 2-amino-2-hydrokso-, albo 2-merkaptobenzotiazolem, -benzooksazolem, lub benzimidazolem, przy czym kondensację ewentualnie prowadzi się w środowisku obojętnego rozpuszczalnika i w obecności środka wiążącego kwas, zwłaszcza trzeciorzędowej aminy.

Barwniki o wzorze 1, w którym Y oznacza rodnik 2-aminobenzotiazolowy, 2-aminobenzoksazolowy, albo 2-aminobenzimidazolowy, wytwarzać można również w ten sposób, że w dowolnej kolejności kondensuje się aminotriazynę, albo aminopirymidynę z wielopierścieniowymi, dającymi się kadziować związkami aromatycznymi zawierającymi odszczepialne podstawniki, jak np. chlorowcoantrachinony lub chlorowcoantrony oraz z benze-

2

tiazolami, benzoksazolami albo benzimidazolami, zawierającymi w pozycji 2 odszczepialne podstawniki, jak np. 2-chlorobenzotiazol. Proces może również przebiegać częściowo według pierwszego a częściowo według drugiego z wyżej podanych wariantów, wówczas jeśli wychodzi się z triazyny albo pirymidyny, które zawierają grupy aminowe, oraz różne odszczepialne podstawniki, przy czym przed etapem kondensacji wykonanym według drugiego wariantu odszczepialny podstawnik triazyny albo pirymidyny, zastępuje się grupą aminową.

Jako policykliczne chinony stosuje się dwa jednakowe lub różne ewentualnie podstawione monoaminoantrachinony.

Barwniki o wzorze 1, w którym Y oznacza grupę -S-, albo -O-benzo-[tiazolu, — oksazolu albo —imidazolu], można wytworzyć nie tylko według pierwszego wyżej opisanego wariantu, lecz również według wyżej wymienionych obu wariantów. W tym celu triazynę albo pirymidynę zawierającą odszczepialne podstawniki, np. chlorowcotriazynę, poddaje się reakcji z merkapt-, lub hydrokso-(benzotiazolem, -benzoksazolem albo benzimidazolem) w stosunku molowym 1:1, po czym wymienia się oba odszczepialne podstawniki triazyny albo pirymidyny na grupy aminowe i otrzymany związek kondensuje się z wielopierścieniowymi dającymi się kadziować związkami aromatycznymi, zawierającymi odszczepialne podstawniki, np. chlorowcoantrachinonami albo chlorowcoantronami.

Określenie „dający się kadziować produkt” oznacza takie związki chromogenowe, które w wyniku redukcji przechodzą w leukopostać lub kadź wykazującą lepsze od niezredukowanej postaci powinowactwo do naturalnych lub regenerowanych włókien celulozowych i które przez utlenienie można przeprowadzić z powrotem w pierwotny układ chromoforowy. W sposobie według wynalazku nie stosuje się więc wielopierścieniowych chinonów typu kwasu 1-amino-4-aryloaminoantrachinono-2-sulfonowego, gdyż jakkolwiek związki te dają się zredukować, to w wyniku redukcji ulegają tak daleko posuniętej przemianie, że nie można ich przeprowadzać z powrotem do pierwotnego układu chromoforowego.

Wielopierścieniowe, aromatyczne aminy pierwszorzędowe nadające się do zastosowania jako produkty wyjściowe do wytwarzania barwników o wzorze i tym sposobem według którego produkty acylowania mogą być kadziowane, mogą zawierać w charakterze podstawników grupy alkilowe, acylaminowe, alkoksylowe, a zwłaszcza atomy chlorowca, korzystnie atomy chloru.

Jako przykłady takich amin należy wymienić: 1-amino-2-chloroantrachinon, 1-amino-3-chloroantrachinon, 2-amino-4-chloroantrachinon, 1-amino-4-chloroantrachinon, 2-amino-4-chloroantrachinon, 1-amino-4-chloroantrachinon, 1-amino-6-chloroantrachinon, 1-amino-8-chloroantrachinon, 1-amino-3-chloro-6-metyloantrachinon, 1-amino-6,7-dwuchloroantrachinon, 1-amino-4-benzotiazolaminoantrachinon, 1-amino-4-metoksyantrachinon, 2-amino-3,4-ftaliloakrydon, 1,4-dwuamino-2-acetyloaminoantrachinon, aminoantrapirydyna, 1-aryloiloamino-4, albo -5-aminoantrachinon, 1,4-dwuamino-2-acetyloantrachinon, 1-amino-7-chloroantrachinon, 1-amino-2-metylo-3-chloroantrachinon, związek o wzorze 2, w którym R oznacza grupę benzotiazolową albo atom wodoru, amino-izotiazoloantrony, aminoindatrony, amino-dwubenzantrony, aminoizodwubenzatrony, aminoflawantrony, 4-aminoantrachinono-2,1-(N)-akrydony, aminoantantron, związek o wzorze 3, w którym X może oznaczać atom tlenu lub siarki.

Do procesu wytwarzania według innej kolejności wyjaśnionej w drugim wariantcie odpowiedni jest np.: 1-chloroantrachinon, 2,6-dwuchloroantrachinon.

Nadający się do stosowania jako produkt wyjściowy benzotiazol, lub benzoksazol względnie benzimidazol może być podstawiony w pierścieniu benzenowym grupami alkilowymi, acylowymi, alkoksylowymi, karbocyklicznymi układami pierścieniowymi, jak np. rodnikami fenyłowymi albo cykloheksylowymi, a zwłaszcza atomami chlorowca szczególnie zaś atomami chloru. Do stosowania w procesie według pierwszego opisanego wariantu odpowiedni jest 2-amino-benzotiazol, 2-amino-6-chlorobenzotiazol, 2-amino-5-metylobenzotiazol, 2-amino-benzoksazol, 2-amino-benzimidazol, 2-merkapto-benzotiazol, 2-merkapto-benzoksazol, 2-merkapto-benzimidazol.

W procesie według drugiego wariantu można stosować np.: 2,6-dwuchloro (benzotiazol, -oksa-

zol, albo -imidazol), 2-chloro-4-metylobenzo (tiazol, -oksazol, albo -imidazol).

Jako triazyny lub pirymidyny zawierające odszczepialne podstawniki, należy oprócz trójchloro-, lub trójbromo-1,3,5-triazyny, wymienić jeszcze 2,4,6-trójmetanosulfonylo-1,3,5-triazyny.

Reakcje kondensacji prowadzi się korzystnie w obojętnym rozpuszczalniku i w obecności środka wiążącego kwas, którym może być węglan sodu, octan sodu, a korzystnie amina trzeciorzędowa lub zwłaszcza — pirydyna. Ponieważ trzeci podstawnik rodnika triazynowego jest stosunkowo trudno wymieniały, reakcję prowadzi się korzystnie w rozpuszczalniku o wysokiej temperaturze wrzenia np. w nitrobenzenie, ortodwuchlorobenzenie, naftalenie albo benzenie, przy czym reakcję korzystnie prowadzi się w temperaturze powyżej 100°. Wymianę trzeciego podstawnika w pierścieniu triazynowym można ułatwić przez dodanie małej ilości aromatycznego kwasu sulfonowego, jak np. kwasu benzeno-, p-tolueno, a zwłaszcza — m-nitrobenzenosulfonowy.

Jeżeli jako produkt wyjściowy stosuje się aminotriazynę albo aminopirydynę i chlorowcoantrachinon i/lub 2-chlorowco (benzotiazol, -oksazol, albo -imidazol), to jako katalizator reakcji kondensacji stosuje się addycyjny związek halogenku miedzanego, zwłaszcza zaś jodku miedzanego z aminą trzeciorzędową, jak zwłaszcza zasadą pirydynową.

Reakcję tę prowadzi się najkorzystniej w organicznym obojętnym rozpuszczalniku o wysokiej temperaturze wrzenia takim jak np. wyżej wymieniony, korzystnie w podwyższonej temperaturze np. w temperaturze 120—250°.

Otrzymane sposobem według wynalazku produkty są odpowiednie do barwienia i drukowania najróżnorodniejszych materiałów, a zwłaszcza do barwienia i drukowywania włókien z naturalnej i regenerowanej celulozy w obecności czynników redukujących, jak np. podsiarczynu. Uzyskane wybarwienia charakteryzują się dobrą odpornością na obróbkę moką, a zwłaszcza odpornością na działanie chloru, jak również bardzo dobrą odpornością na światło. W porównaniu z barwnikami opisanymi w niemieckim opisie patentowym nr 1149 476, barwniki według wynalazku wyróżniają się lepszą odpornością na światło oraz bardziej wartościowymi, lekko zielonkawo-żółtymi odcieniami zabarwienia.

Nowe barwniki mogą być stosowane również w charakterze pigmentów. Dzięki ich korzystnym właściwościom mogą one znajdować najróżnorodniejsze zastosowania farbiarskie, np. w silnie rozdrobnionej postaci do barwienia jedwabiu syntetycznego i wiskozy albo do eterów, lub estrów celulozy, bądź też poliamidowych włókien syntetycznych typu nylonu, superpoliuretanów, lub poliestrów w masie przędzalniczej. Można je również stosować do wytwarzania zabarwionych lakierów, farb malarskich, roztworów lub produktów z acetylocelulozy, nitrocelulozy, żywic naturalnych lub syntetycznych, np. aminoplastów, żywic alkidowych, fenoplastów, poliolefin, jak np. polistyrenu, polichloroku winylu polietyleny, polipropyleny, po-

liakrylonitrylu, gumy, kazeiny, silikonu i żywicy silikonowych. Ponadto można je z powodzeniem stosować przy wytwarzaniu ołówków barwnych, preparatów kosmetycznych albo płyt laminowanych.

Sposób według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady, w których części oznaczają zawsze części wagowe, a temperatury podane są w stopniach Celsjusza, przy czym przykład XI i XII dotyczą sposobu barwienia.

Przykład I 6,3 części produktu reakcji 1 mola chlorku cyjanurowego, z dwoma molami 1-amino-3-chloro-antrachinonu ogrzewa się w 60 częściach nitrobenzenu razem z 1,5 częściami 2-amino-benzotiazolu w obecności 1 części pirydyny do temperatury 205—210° i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 6 godzin, przepuszczając w ciągu całego tego okresu przez mieszaninę słaby strumień azotu.

Następnie mieszaninę oziębia się do temperatury około 100°, odsąca wytrącony barwnik, przemywa nitrobenzenem i na koniec metanolem, po czym suszy pod obniżonym ciśnieniem.

Otrzymuje się barwnik o wzorze 4, który zabarwia bawełnę zwykłym sposobem barwienia kadziowego na lekko zielonkawożółte odcienie o doskonałej trwałości.

Przykład II 6,3 części produktu reakcji 1 mola chlorku cyjanurowego z 2 molami 1-amino-3-chloro-antrachinonu ogrzewa się do temperatury 205—210°, razem z 1,7 częściami 2-merkaptobenzotiazolu w 60 częściach nitrobenzenu i obecności 0,3 części pirydyny.

Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu 2,5 godzin, a podczas trwania reakcji przez mieszaninę przepuszcza się słaby strumień azotu, po czym mieszaninę po reakcyjnej ochładza się do temperatury około 100°, odsąca wytrącony barwnik, przemywa osad nitrobenzenem, następnie metanolem i suszy pod obniżonym ciśnieniem. Wyodrębnionym barwnikiem o wzorze 5 barwi bawełnę zwykłym sposobem kadziowym na lekko zielonkawożółtawe odcienie o doskonałej trwałości.

Przykład III 6,3 części produktu reakcji 1 mola chlorku cyjanurowego i 2 mole 1-amino-3-chloro-antrachinonu ogrzewa się do temperatury wrzenia w 80 częściach nitrobenzenu, razem z 1,5 częściami 2-merkaptobenzimidazolu i 0,3 częściami pirydyny, po czym miesza dalej w temperaturze wrzenia w ciągu 3 godzin a następnie ochładza się do temperatury 80—100°, odsąca, przemywa osad nitrobenzenem i metanolem i suszy pod obniżonym ciśnieniem. Wyodrębniony barwnik o wzorze 6 barwi bawełnę i cięte włókno wiskozowe zwykłą metodą farbowania kadziowego na zielonkawożółte odcienie.

Z substancji wyjściowych wymienionych w niżej podanej tablicy można wytwarzać sposobem według wynalazku inne barwniki, których odcienie barw podane są w ostatniej rubryce.

przy- kład		substraty	barwa
IV	wzór 7	wzór 8	złocisto-żółta
V	wzór 7	wzór 9	zielonkawo-żółta
VI	wzór 10	wzór 11	złocisto-poma- rańczowa
VII	wzór 12	wzór 8	czerwona
VIII	wzór 13	wzór 11	niebiesko-szara
IX	wzór 10	wzór 8	złocisto- pomarańczowa
X	wzór 14	wzór 11	zielona

Przykład XI 3,45 części 1-amino-5-benzoił-aminoantrachinonu zawiesza się w 100 częściach suchego nitrobenzenu i mieszając w ciągu 5 godzin, kondensuje się z 2,15 częściami 2,4,6-tróchloropirymidyny, w temperaturze 125—130°C. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 10 części N,N'-dwuetyloaniliny i 3,4 części 2-amino-3,4-ftaloiloakrydonu, podwyższa temperaturę do 160—165°C i po upływie 6 godzin dodaje 3 części 2-aminobenzimidazolu i utrzymuje w temperaturze 190—195°C w ciągu 4 godzin. Mieszaninę po reakcyjnej ochładza się do temperatury 80°C, po czym zawieszając barwnika odsąca i myje nitrobenzenem, alkoholem a następnie wodą i suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 100°C.

Otrzymuje się barwnik o wzorze 15. Barwnik ten wybarwia bawełnę i regenerowaną celulozę w bardzo trwałych odcieniach oliwkowych.

Przykład XII 6,9 części 1-amino-4-benzoił-amino-antrachinonu zawiesza się w 100 częściach suchego nitrobenzenu i mieszając, w temperaturze 160—170°C, kondensuje się z 2,2 częściami 2,4,5,6-tetrachloropirymidyny w ciągu 5 godzin. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 5 części N,N'-dwuetyloaniliny i 5 części 2-merkaptobenzotiazolu i poddaje dalszej kondensacji w temperaturze 190—200°C w ciągu 4 godzin. Po ostygnięciu, barwnik odsąca się, myje nitrobenzenem, a następnie etanolem i suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 80°C. Otrzymuje się barwnik o wzorze 16. Barwnik ten wybarwia bawełnę i regenerowaną celulozę w odcieniu czerwono-brązowym o wybitnej trwałości.

Przykład XIII 1 część barwnika kadziuje się mieszaniną 10 części objętościowych ługu sodowego o gęstości 36° Bé z 5 częściami podsiarczyny sodu w 200 częściach wody w temperaturze 50—70°. Do kąpieli barwiącej, która zawiera 5 części objętościowych ługu sodowego o gęstości 36° Bé i 3,7 części podsiarczyny sodu w 2000 częściach wody, dodaje się powyższą kadeł macierzystą i w temperaturze 40° wprowadza 100 części bawełny. Po 10 minutach dodaje się 15 części chlorku sodu, po 20 minutach — dalsze 15 części i farbuje w temperaturze 40° w ciągu 45 minut. Następnie bawełnę wygniatą się, utlenia i wykańcza w zwykły sposób.

Przykład XIV 5 części wymienionego w przykładzie II barwnika miesza się z 95 częściami ftalanu dwuoktylowego i miele w młynku kulowym do czasu uzyskania cząstek barwnika o wymiarze

poniżej 3 μm . 0,8 części tej pasty dwuoktyloftalanowej miesza się z 13 częściami polichlorku winylu, 7 częściami ftalanu dwuoktylowego i 1 częścią stearynianu sodu i miele w ciągu 5 minut w temperaturze 140° na młynie dwuwalcowym.

Uzyskuje się produkt o słabo zielonkawożółtym zabarwieniu, posiadający dobre właściwości migracyjne oraz dobrą odporność na światło.

Jeśli zamiast wyżej wymienionego barwnika użyje się barwnik wymieniony w przykładzie IX i poza tym postępuje w analogiczny sposób, to uzyskuje się produkt o żółcisto-pomarańczowych odcieniach zabarwienia, posiadający dobre właściwości migracyjne oraz dobrą odporność na światło.

Zastrzeżenia patentowe

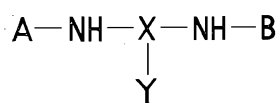
1. Sposób wytwarzania nowych barwników kadziowych o ogólnym wzorze 1, w którym A i B oznaczają zdolne do kadziowania reszty policyklicznych chinonów, X oznacza resztę triazyny lub pirymidyny, a Y oznacza resztę 2-amino-2-hydrokso-

lub 2-merkaptobenzotiazolu, -benzoksazolu lub -benzimidazolu, **znamienny tym**, że w dowolnej kolejności kondensuje się triazynę lub pirymidynę, zawierającą odszczepialne grupy, zwłaszcza trójchlorowcotriazynę albo trój- albo czterochlorowcopirymidynę, z pierwszorzędową grupą aminową policyklicznych chinonów, w proporcji molowej odpowiednio jak 1:2 oraz z 2-amino-, 2-hydrokso- albo 2-merkaptobenzotiazolem; -benzooksazolem lub benzimidazolem, przy czym kondensację ewentualnie prowadzi się w środowisku obojętnego rozpuszczalnika i w obecności środka wiążącego kwas, zwłaszcza trzeciorzędowej aminy.

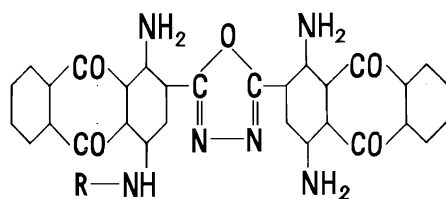
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako policykliczne chinony stosuje się dwa jednakowe lub różne ewentualnie podstawione monoaminoantrachinony.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako podstawiony monoaminoantrachinon stosuje się monoaminochlorowcoantrachinon.

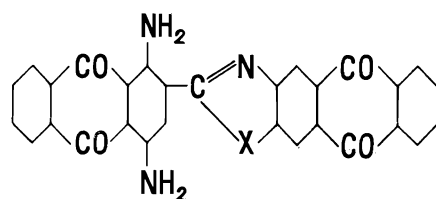
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako trójchlorowcotriazynę stosuje się chlorek cyjanuru.



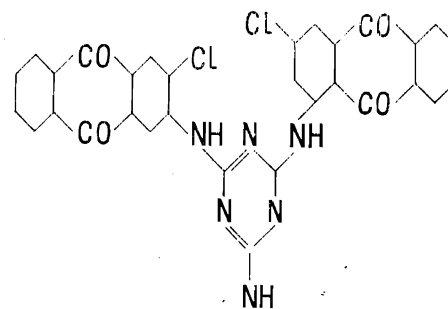
Wzór 1



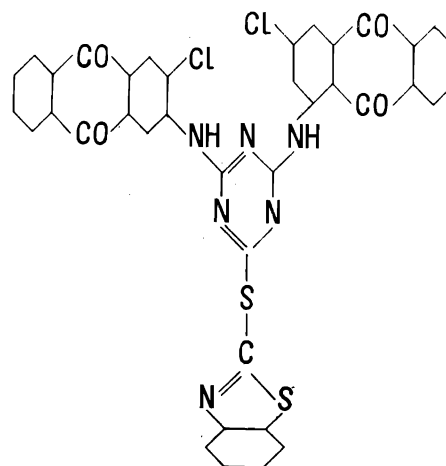
Wzór 2



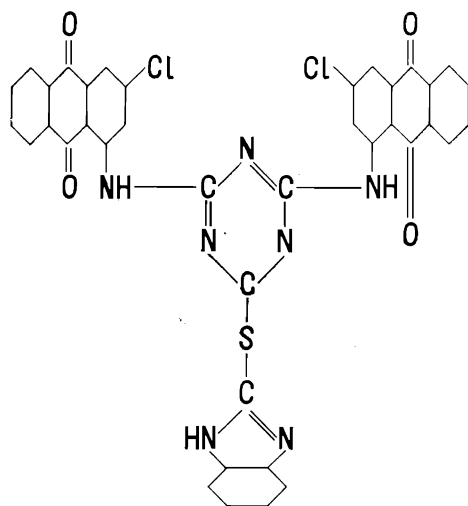
Wzór 3



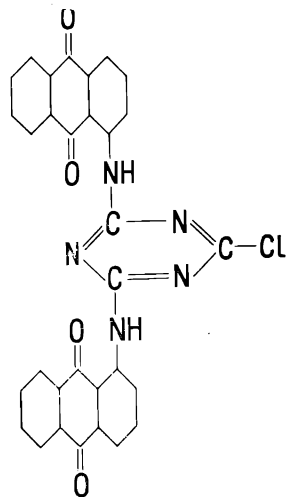
Wzór 4



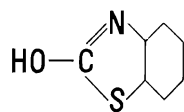
Wzór 5



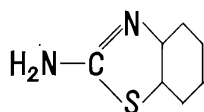
Wzór 6



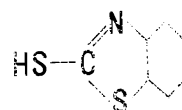
Wzór 7



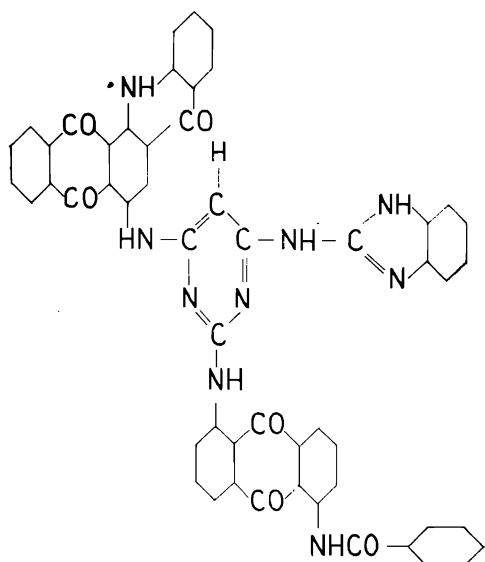
Wzór 8



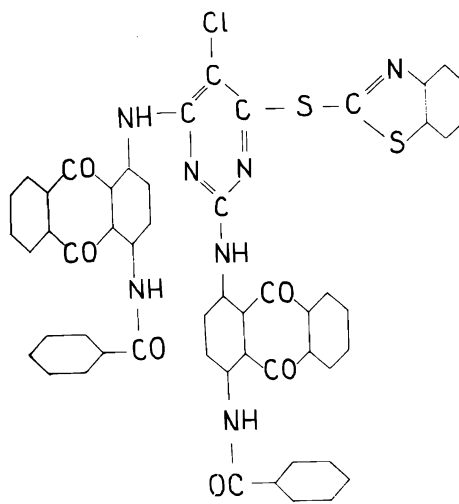
Wzór 9



Wzór 11



Wzór 15



Wzór 16