



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57828

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.VIII.1966 (P 116 207)

Pierwszeństwo: 15.IX.1965 Szwajcaria

Opublikowano: 30.VIII.1969

$\alpha, 5/34$
Kl. 22 ~~1, 3/02~~

MKP C 09 b

5/34

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Paul Bücheler, dr Fred Müller

Właściciel patentu: Sandoz A. G., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania barwników szeregu antrachinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników szeregu antrachinowego o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, rozgałęziony, nierozgałęziony lub cykliczny nasycony lub nienasycony rodnik węglowodorowy, który ewentualnie może być podstawiony grupą alkilową, aryłową, hydroksylową, alkoksylową, arylooksyłową, chlorowcem lub grupą cyjanową, jeden z podstawników A oznacza atom wodoru, a drugi atom wodoru lub grupę metylową. Podstawnik R oznacza rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, korzystnie niepodstawiony lub podstawiony grupą hydroksylową, alkoksylową lub hydroksyalkoksylową o 1—4 atomach węgla, grupą alkoksyalkoksylową o łącznej ilości 2—4 atomów węgla, lub grupą fenylową.

Sposobem według wynalazku poddaje się reakcji w dowolnej kolejności związek o wzorze 2 ze związkiem o wzorze 3 w którym Z oznacza grupę —OR lub —NH₂, a A i R mają wyżej podane znaczenie oraz z kwasem antranilowym w stosunku molowym 1:1:1 przy czym w przypadku, gdy Z oznacza grupę —NH₂, związek o wzorze 3 przekształca się w czasie przebiegu reakcji kondensacji na wolny kwas lub ester.

Reakcję pochodnej antrachinonu o wzorze 2 z pochodną kwasu akrylowego o wzorze 3 korzystnie prowadzi się w roztworze wodnym silnie zakwaszonym kwasem siarkowym w temperaturze 20—130°C. W ten sam sposób prowadzi się reakcję

2

pochodnej ftaloilobenzakrydonu o wzorze 4 z odpowiednią pochodną kwasu akrylowego.

Reakcję pochodnej antrachinonu o wzorze 2 lub pochodnej antrachinonu, którą poddano już kondensacji z kwasem akrylowym, z kwasem antranilowym prowadzi się znanym sposobem. Chlorowcowódor zostaje odszczepiony, przy czym tworzy się wiązanie pomiędzy atomem węgla pochodnej antrachinonu, a azotem grupy aminowej kwasu antranilowego. Reakcja ta zachodzi w obojętnych rozpuszczalnikach, korzystnie w nitrobenzenie lub wyższym alkoholu z dodatkiem środka wiążącego kwasy na przykład octanu alkalicznego, w temperaturze 100—160°C.

Produkt reakcji zostaje wytrącony w postaci stałej w obecności soli alkalicznych na przykład wodorotlenków lub węglanów alkalicznych, a po wydzieleniu zostaje potraktowany mocnym kwasem, przy czym przy użyciu kwasu chlorosulfonowego zamknięcie pierścienia następuje już w temperaturze pokojowej 20°C, podczas gdy przy użyciu innych kwasów musi być podgrzany do temperatury około 60—100°C. Czas trwania reakcji wynosi około 2—5 godzin.

Zamknięcie pierścienia dla ftaloilo-benzakrydonu możliwe jest w mocnym kwasie mineralnym, jak kwas polifosforowy, stężony kwas siarkowy, dymiący kwas siarkowy, lub kwas chlorosulfonowy lub z tróchlorkiem fosforu, z pięcioclorkiem fosforu lub z tlenochlorkiem fosforu. W celu wyodręb-

nienia barwników, wytrąca się je przez rozcieńczenie lub zobojętnienie roztworu.

Barwniki te są rozpuszczalne w barwnikach organicznych jak chlorobenzen, nitrobenzen lub ketony oraz w innych polarnych rozpuszczalnikach, jak wyżej cząsteczkowe alkohole.

Barwniki o wzorze 1 barwią jako barwniki zawieszinowe, włókna i materiały włókniste składające się z liniowych poliestrów w żywych odcieniach niebiesko-zielonych, mogą one również służyć do barwienia sztucznych tworzyw i żywic, zawierających lub nie zawierających rozpuszczalników. Można je również użyć do barwienia stopu przędzalniczego octanu celulozy.

2-amino-3, 4-ftaloilobenzakrydon sam, jak i większość pochodnych tego barwnika ciągną źle na włókna sztuczne, zwłaszcza na włókna poliestrowe. Pochodne 2-karbonyloetyloaminy-3,4-ftaloilobenzakrydonu według wynalazku nadają się natomiast dobrze do barwienia lub drukowania tworzyw wytworzonych z hydrofobowych substancji organicznych.

Za pomocą tych barwników, trudno rozpuszczalnych do zupełnie nierozpuszczalnych w wodzie, można barwić, kłocować lub drukować na przykład włókna lub nitki, jak również wytworzone z nich materiały tekstylne, na przykład przędzę, runo, tkaniny lub dzianiny, składające się z liniowych aromatycznych poliestrów. Za pomocą nowych barwników uzyskuje się na liniowych, aromatycznych poliestrach na przykład na tereftalenie polietylenu lub na produkcie kondensacji kwasu tereftalowego z 1,4-bis-(hydroksymetylo)-cykloheksanem, żywe niebiesko-zielone odcienie o bardzo dobrych cechach odpornościowych, na przykład trwałość na światło, obróbkę moką, zwłaszcza dobrą trwałość na pranie, parę, wodę, na wodę do kąpiel, wodę morską, czyszczenie na sucho, pot, tarcie, chlor, nadtlenki, podchloryny, dobarwienie, gazy spalinowe, jak również szczególnie wybitną trwałość na plisowanie, sublimowanie oraz na utrwalanie termiczne.

Odcienie zielone na poliestrach wytwarzane dotychczas za pomocą mieszanek barwników, przy czym otrzymywano przeważnie wybarwienia matowe, które bardzo często wykazywały niewystarczającą odporność na przykład nie są one trwałe na światło, sublimowanie, utrwalanie termiczne lub gazy spalinowe.

Zastosowanie mieszanin barwników według wynalazku pozwala ewentualnie z dodatkiem 2-amino-3,4-ftaloilobenzakrydonu umożliwić polepszenie powinowactwa barwnika do włókna względnie zdolności do syntezy. Przed ich zastosowaniem barwniki przeprowadza się korzystnie w preparaty barwnikowe. W tym celu rozdrabnia je się na przykład przez mielenie do uzyskania wielkości cząsteczki około 0,01—10 mikronów, a zwłaszcza około 0,1—5 mikronów.

Rozdrobnienie przeprowadza się korzystnie w obecności środków dyspergujących i ewentualnie wypełniaczy oraz środka rozcieńczającego. Rozdrobnione preparaty barwnikowe można suszyć na przykład w próżni lub na drodze rozpylania. Uzyska-

nymi preparatami barwiącymi można po dodaniu mniej lub więcej wody barwić, kłocować lub drukować w tak zwanej obfitej lub skąpej kąpeli farbiarskiej.

- 5 Przy barwieniu w obfitej kąpeli stosuje się około 100 g barwnika na litr przy kłocowaniu do około 150 g w litrze, korzystnie 0,1 do 100 g w litrze, a przy drukowaniu do około 150 g na kg pasty do drukowania. Stosunek masy zabarwionego materiału do objętości kąpeli można dobierać w szerokich granicach, na przykład 1:2 — 1:100, najlepiej 1:3 — 1:40.

- Barwi się znanymi sposobami. Sposobem kadziowym, z zastosowaniem siarczanu amonowego można barwić materiały z liniowych aromatycznych poliestrów w obecności nośników, na przykład 1-hydroksy-2-fenylobenzen w temperaturze 80—140°C lub bez ich stosowania pod ciśnieniem w temperaturze 100—140°C. Można je również kłocować lub drukować za pomocą wodnych zawieszin, po czym uzyskane impreganty utrwalają się na drodze ogrzewania do temperatury około 130—230°C, na przykład za pomocą pary wodnej, powietrza lub ciepła kontaktowego.

- 25 Najlepsze wyniki uzyskuje się przy stosowaniu temperatury utrwalania 180—230°C. W przypadku, gdy barwi się sposobem kadziowym pod ciśnieniem w temperaturze około 120—140°C utrwalenie następuje w kąpeli farbiarskiej. Najczęściej dodaje się środki dyspergujące, najlepiej anionowe, lub niejonowe. Można stosować również mieszaniny tych związków. Często wystarcza około 0,5 g środka dyspergującego tych związków na litr gotowego barwnika, można jednak stosować również większe ilości na przykład do 5 g na litr.

- Znane stosowane anionowe środki dyspergujące stanowią na przykład produkty kondensacji kwasów naftalenosulfonowych i formaldehydu, zwłaszcza sole kwasu dwunaftylomtanodwusulfonowego, estry sulfonowanego kwasu bursztynowego, olej turecki, oraz sole alkaliczne estrów alkoholi tłuszczowych kwasu siarkowego, na przykład sól sodowa kwasu laurylosiarkowego lub sól sodowa kwasu cetylosiarkowego, pocelulozowe ługi sulfitowe względnie ich sole alkaliczne, mydła lub siarczany alkali monoglicerydów kwasów tłuszczowych. Jako niejonowe środki dyspergujące stosuje się na przykład produkty przyłączenia 3—40 moli tlenu etylenu do alkilofenoli, alkoholi tłuszczowych, amin kwasów tłuszczowych lub amidów kwasów tłuszczowych i ich obojętne estry kwasu siarkowego.

- 55 Przy kłocowaniu i drukowaniu stosuje się poza tym zagęstniki na przykład produkty naturalne, jak skrobia, albumina, kazeina, sole kwasu alginowego, tragant, guma arabska lub mączka z nasion drzewa świętojańskiego oraz modyfikowane produkty naturalne, jak dekstryna, guma brytyjska, guma krystaliczna, etery alkilowe celulozy, zwłaszcza eter metylowy, kwasy karboksylowe eterów celulozy lub związki syntetyczne na przykład poliakrylany.

- 60 Wymienione w przykładach części stanowią części wagowe, a procenty oznaczają procenty wagowe. Temperatury podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 60 części 1-amino-4-bromoantrachinonu, 350 części absolutnego alkoholu etylowego, 22 części amidu kwasu akrylowego i 70 części 100% kwasu siarkowego ogrzewa się w temperaturze 80—82°. Po 2,4 i 6 godzinach dodaje się każdorazowo dalsze 12 części amidu kwasu akrylowego. Miesza się ponownie w ciągu 6 godzin w temperaturze 80—82°, po czym studzi. Następnie wkrapla się 20 części wodorotlenku sodu, rozpuszczonego w 200 częściach wody. Wytrącony barwnik odsącza się, przemywa rozcieńczonym alkoholem etylowym i wodą i suszy.

40 części uzyskanego 1-(2'-etoksykarbonyloetyloamino)-4-bromoantrachinonu, 30 części bezwodnego octanu potasu, 29 części kwasu antranilowego, 2 części brązu miedziowego i 400 części nitrobenzenu miesza się w ciągu 6 godzin w temperaturze 130°. Następnie odsącza się na gorąco wymywa 400 częściami benzenu i po dodaniu 30 części 36% kwasu solnego destyluje parą wodną. Wytrącony 1-(2'-etoksykarbonyloetyloamino)-4-(2'-karboksyfenyloamino)antrachinon odsącza się i suszy. 20 części uzyskanego barwnika miesza się w temperaturze 70° z 250 częściami 85% kwasu polifosforowego tak długo, aż nie stwierdza się już odporności żadnej substancji wyjściowej, co trwa około 4 godzin. Rozcieńcza się 200 częściami 85% kwasu fosforowego, wylewa do 800 części zimnej wody, przesącza i wymywa wodą odczynu obojętnego. Uzyskany 2-(2'-etoksykarbonylo)etyloamino-3,4-ftaloilobenzakrydon rozpuszcza się w chlorobenzenie tworząc roztwór o żywej barwie niebiesko-zielonej.

Przepis na wybarwienie poliestru:

1 część wytworzonego według przykładu I barwnika, 1 części soli sodowej kwasu dwunaftylometanodwusulfonowego i 8 części wody miele się wspólnie aż do uzyskania drobnej zawiesiny. Zawiesinę dodaje się do emulsji składającej się z 3000 części wody i z 10 części 2-hydroksy-1,1'-dwufenylu. Następnie wprowadza się w temperaturze 40° 100 części tkaniny z tereftalanu polietyleny. Kąpiel farfarską ogrzewa się do temperatury wrzenia w ciągu 10 minut, po czym prowadzi się proces farbowania w tej temperaturze wrzenia w ciągu 60 minut. Następnie tkaninę płucze się, namydla i suszy. Jest ona zabarwiona na żywy kolor niebiesko-zielony, trwałe na moczenie, światło, utrwalanie termiczne, sublimowanie i plisowanie.

Przykład II 100 części 1-amino-4-bromoantrachinonu, 900 części 50% kwasu siarkowego i 64 części amidu kwasu akrylowego miesza się w temperaturze 80—82° w ciągu 14 godzin. Następnie odsącza się za pomocą pompy na gorąco, wymywa wodą do odczynu obojętnego i suszy. 92 części uzyskanego 1-(2'-karboksyetyloamino)-4-bromoantrachinonu, 1000 części butanolu-60 części kwasu antranilowego 90 części bezwodnego octanu potasu i

2 części brązu miedziowego miesza się w ciągu 4 godzin w temperaturze 115—118°. Następnie odsącza się za pomocą pompy na gorąco i wymywa alkoholem metylowym. Odsączony osad miesza się z 1000 części wody, zakwasza, odsącza, wymywa i suszy. 80 części uzyskanego 1-(2'-karboksyetyloamino)-4-(2'-karboksyfenyloamino)-antrachinonu miesza się z 400 częściami 85% kwasu polifosforowego w ciągu 1 godziny w temperaturze 70°.

Następnie ziebiąc, rozcieńcza się 400 częściami 85% kwasu fosforowego, wylewa do 1200 części wody, przesącza i wymywa do odczynu obojętnego. 40 części 2-(2'-karboksyetyloamino)-3,4-ftaloilobenzakrydonu, 300 części eteru jednoetylowego glikolu i 40 części 100% kwasu siarkowego miesza się w temperaturze 85° w ciągu 3 godzin. Następnie ziebi się, wytrąca 60 częściami 25% amoniaku i 200 częściami wody, odsącza i suszy. Uzyskuje się 2-(2'-etoksyetoksykarbonyloetyloamino)-3,4-ftaloilobenzakrydon, który barwi włókna poliestrowe w żywych odcieniach zielonkawo-niebieskich.

Przykład III 108 części 1-amino-4-(2'-karboksyfenyloamino)-antrachinonu wytworzonego drogą kondensacji 1-amino-4-bromoantrachinonu z kwasem antranilowym wprowadza się, ziebiąc do 500 części kwasu chlorosulfonowego po czym miesza w ciągu 15 godzin w temperaturze 20—25°. Następnie ogrzewa się do temperatury 50°, po czym dodaje 242 części 65% kwasu siarkowego, a następnie 54 części wody. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 80° w której wkrapla się 75 części kwasu akrylowego w ciągu 3 godzin. Miesza się jeszcze w temperaturze 80° w ciągu 2 godzin po czym rozcieńcza się powoli 500 częściami wody w tej temperaturze. Po oziębieniu do temperatury 20° odsącza się wytrącony siarczan i wymywa 700 częściami 45% kwasem siarkowym.

Pozostałość miesza się dobrze z 800 częściami gorącej wody, odsącza na gorąco i wymywa do odczynu obojętnego. Pozostałość miesza się ponownie z 800 częściami wody, dodaje 40 części pirydyny i ogrzewa do temperatury 80°. W ciągu 10 godzin przepuszcza się energiczny strumień powietrza przez utworzoną zawiesinę. Następnie odsącza się na gorąco, wymywa gorącą wodą i suszy. 80 części uzyskanego 2-(2'-karboksyetyloamino)-3,4-ftaloilobenzakrydonu, 220 części alkoholu izobutyloвого i 18 części monohydratu kwasu siarkowego miesza się w temperaturze 100° w ciągu 4 godzin po czym oziębia. Wytrącony ester odsącza się, wymywa alkoholem metylowym i wodą oraz suszy. Ester rozpuszcza się w chlorobenzenie tworząc roztwór o zabarwieniu niebiesko-zielonym.

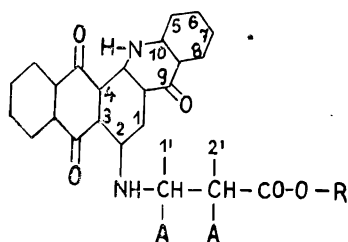
Zestawione w poniższej tabeli barwniki o wzorze 1 wytworzono sposobem opisanym w przykładzie III.

Tabela

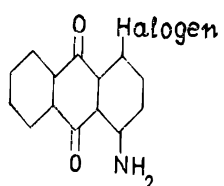
A w po- łożeniu 1	A w po- łożeniu 1	R	Zabar- wienie w chloro- benzenie
H	H	grupa metylowa	nieb.-ziel
H	CH ₃	„ n-propylowa	„
CH ₃	H	„ n-butylowa	„
H	H	„ izobutylowa	„
H	H	„ cykloheksylowa	„
H	H	„ 2-hydroksy- etylowa	„
H	H	„ 2-(2-metoksy- etoksy)-etylo- wa	„
H	H	„ benzyłowa	„

Zastrzeżenia patentowe

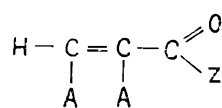
1. Sposób wytwarzania barwników szeregu antra-
chinowego o wzorze 1 w którym R oznacza atom
5 wodoru, rozgałęziony, nierozgałęziony lub cyk-
liczny nasycony lub nienasycony rodnik węgló-
doworowy, podstawiony ewentualnie grupą alki-
lową, aryłową, hydroksylową, alkoksylową, ary-
lok sylową, chlorowcem lub grupą cyjanową, je-
den z podstawników A oznacza atom wodoru,
10 a drugi atom wodoru lub grupę metylową, **zna-
mienny tym**, że związek o wzorze 2 poddaje się
reakcji w dowolnej kolejności ze związkiem o
wzorze 3 w którym Z oznacza grupę -OR lub
15 -NH₂, a A i R mają wyżej podane znaczenie oraz
z kwasem antranilowym w stosunku molowym
1:1:1, przy czym w przypadku, gdy Z oznacza
grupę -NH₂, związek o wzorze 3 przekształca się
20 w czasie przebiegu reakcji konsensacji, w wol-
ny kwas lub ester.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że sto-
suje się związek o wzorze 3, w którym Z ozna-
cza grupę -OR, przy czym R oznacza rodnik
alkilowy o 1—6 atomach węgla niepodstawiony
25 lub podstawiony grupą hydroksylową, alkoksy-
lową lub hydroksyalkoksylową o 1—4 atomach
węgla, grupą alkoksyalkoksylową o całkowitej
ilości atomów węgla 2—4, lub grupą fenylową.



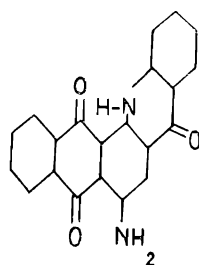
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4