



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58477

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22 ^{a, 1/42} ~~1, 3/02~~

Zgłoszono: 01. II. 1966 (P 112 739)

Pierwszeństwo: 03. II. 1965 Szwajcaria

MKP C 09 b ^{1/42}

Opublikowano: 30. X. 1969

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania barwników antrachinonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych o wzorze 1, w którym A oznacza resztę pierścienia monoantrachinonowego pozbawionego grup karboksylowych i sulfonowych, przyłączonej w pozycji α , podstawioną ewentualnie takimi podstawnikami, jak grupy wodorotlenowe, atomy chlorowca, grupy alkoksylowe, aryloksylowe, względnie acyloaminowe, alkiloaminowe lub aryloaminowe, reszty aryłowe lub grupy NH_2 , n i p każda oznacza całkowitą liczbę o wartości najwyższej 7, m oznacza całkowitą liczbę dodatnią o wartości najwyższej 2, R_1 i R_2 , każdy oddzielnie, oznaczają pierścień benzenowy, a X oznacza resztę aminy alifatycznej zawierającej 4—10 atomów węgla, przy czym atom azotu aminy związany jest z mostkiem $-\text{SO}_2-$.

Pod pojęciem monoantrachinonów należy rozumieć nie tylko 9, 10-dwuketooantraceny, lecz również takie związki, które są pochodnymi antrachinonu i zamiast jednego pierścienia benzenowego posiadają sześć- lub pięcioczłonowy pierścień jak w tiofantrenchinonie, lub w pozycjach 1,9 mają skondensowany pierścień sześć- lub pięcioczłonowy jak w benzantronie lub izotiazooantronie, przy czym jednak związki te muszą zawierać przynajmniej jedną grupę keto.

Barwniki takie otrzymuje się, jeżeli α -aminoantrachinony o wzorze 1a, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, acyluje się halogenkami kwasowymi o wzorze 2, w którym

2

R_2 i X mają znaczenie jak we wzorze 1, lub jeśli sulfohalogenki barwników antrachinonowych o wzorze 3, w którym A, n, m, R_1 i R_2 mają znaczenie podane przy objaśnianiu wzoru 1, amiduje się alifatyczną aminą o 4—10 atomach węgla.

Stosowane do procesu związki pośrednie o wzorze 2 otrzymuje się przez chlorowcowanie, na przykład chlorkiem tionyłu, odpowiednich kwasów karboksylowych, uzyskiwanych przy amidowaniu podanymi wyżej aminami sulfohalogenków kwasu benzoowego (np. chlorek lub bromek kwasu 4-, a przede wszystkim 3-karboksybenzeno-1-sulfonowego, chlorek kwasu 3-karboksy-4 metylo- lub 4-chlorobenzeno-1-sulfonowego, chlorek lub bromek kwasu 3-karboksy-6-metoksybenzeno-1-sulfonowego).

Jako takie aminy wchodzi w rachubę zarówno aminy cykliczne (na przykład cykloheksyloamina), jak też aminy alifatyczne o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, a mianowicie niepodstawione alkiloaminy, jak butyloamina, oktyloamina, izooktyloamina, 2-etyloheksyloamina, jak też korzystnie alkoksyaliloaminy zawierające 2—3 atomy węgla w części alkilowej i 2—8 względnie 7 atomów węgla w części alkoksylowej aminy.

Przykładowo jako takie aminy wymienia się przede wszystkim β -etoksyetyloaminę, γ -metoksypropyloaminę i γ -etoksypropyloaminę, β -butyloksyetyloaminę, γ -propoksy- lub γ -izopropoksypro-

pyloamine, heksoksyetylo i heksoksypopyloamine i tym podobne.

α -aminoantrachinony acylowane sposobem według wynalazku mogą zawierać obok grup aminowych, dających się acylować, jeszcze inne podstawniki, na przykład grupy wodorotlenowe, atomy chlorowca, grupy alkoksylowe, aryloksylowe, acyloaminowe, alkiloaminowe lub aryloaminowe, aryłowe lub grupy NH_2 , nie mogą jednak zawierać grup karboksylowych i grup kwasu sulfonowego. Jako dające się acylować produkty wyjściowe wymienić należy przede wszystkim aminoantrachinony o wzorze 18, w którym n oznacza liczbę całkowitą dodatnią o wartości najwyższej 2, a X oznacza grupę wodorotlenową, alkoksylową, alkilo-NH-, arylo-NH- lub $-\text{NH}_2$. Przykładowo wymienienia się następujące związki.

1-aminoantrachinon, 1,4 i 1,5-dwuaminoantrachinon, 1,4,5,8-czteroaminoantrachinon, 1-amino-4-lub 5-hydroksyantrachinon, 1-amino-3-bromo-4-hydroksyantrachinon, 1-amino-3-chloro-4-hydroksyantrachinon, 1-(p- lub m-aminofenyloamino)-4-aminoantrachinon, 1-(p- lub m-aminofenyloamino)-4-hydroksyantrachinon, 1- β -aminoetyloamino-4-hydroksyantrachinon, 1-amino-4-bromo- lub 4-anilinoantrachinon, 1,5-dwuamino-4,8-dwuhydroksy-2-fenyloantrachinon, 1,5-dwuamino-4,8-dwuhydroksy-2-fenoksyantrachinon, 1,5-dwuamino-4,8-dwuhydroksyantrachinon, 1-aminoizotiazolantron, 1,N-metyloamino-4-(m- lub p-aminofenyloamino)-antrachinon, 1-(m- lub p-aminofenyloamino)-antrachinon, a poza tym 1-amino-4- lub 5-benzoiloaminoantrachinon, 1,4-dwuamino-2-metoksyantrachinon, 1,4-dwuamino-2-(β -hydroksyetoksy)-antrachinon.

Według wynalazku acylowanie tych pochodnych aminoantrachinonów za pomocą halogenków kwasowych o wzorze 2 przeprowadza się zwykłymi metodami, na przykład w obecności środków wiążących kwasy, w temperaturze pokojowej lub przy ogrzewaniu, w obojętnych rozpuszczalnikach organicznych jak chlorobenzen, nitrobenzen, toluen, dwumetyloformamid lub w ich mieszaninach ewentualnie w obecności zasad organicznych, jak pirydyny, trójalkiloaminy itd.

Jako halogenki kwasowe o wzorze 2 stosuje się korzystnie środek acylujący o wzorze 19, w którym Y oznacza atom chloru lub wodoru, Z oznacza grupę alkoksylową lub atom wodoru, m stanowi dodatnią, całkowitą liczbę o wartości najwyższej 7, a R oznacza resztę cykloalkilową lub alkilową, korzystnie jednak alkoksyalikilową posiadającą 4—10 atomów węgla. Wyróżniają się związki, w których R oznacza resztę alkoksyalikilową zawierającą 2-3 atomów węgla w części alkilowej i 3—6 atomów węgla w części alkoksylowej.

Barwniki według wynalazku można wytwarzać również przez amidowanie halogenku kwasu antrachinonosulfonowego o wzorze 3. Reakcję amidowania dokonuje się również w organicznych rozpuszczalnikach, korzystnie przy nadmiarze aminy stosowanej do tego celu.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku są nowe. Są one rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, jak estry, a zwłaszcza

w alkoholu i acetonie. Nadają się one do barwienia naturalnych i sztucznych żywic, wosków, lakierów, mas plastycznych, na przykład z eterów lub estrów celulozy, na przykład do barwienia w czasie przedzenia jedwabiu octanowego, jak też do barwienia naturalnych lub syntetycznych polimerów lub produktów kondensacji, a zwłaszcza do wytwarzania atramentu do długopisów.

Za pomocą barwników otrzymanych sposobem według wynalazku można na przykład barwić jedwab octanowy w czasie przedzenia na jasne trwałe odcienie.

W poniższych przykładach części oznaczają części wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej, procenty — procenty wagowe, a temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 16 części 1-amino-4-fenyloamino-antrachinonu i 18 części chlorku kwasu benzenosulfono-N-(γ -izopropoksypropylo)-amido-3-karboksylowego miesza się pod chłodnicą zwrotną w 300 częściach wrzącego nitrobenzenu w ciągu godziny. Następuje przy tym rozpuszczenie. Rozpuszczalnik oddestylowuje się z parą wodną, pozostałość oddziela się i suszy. Tak otrzymany barwnik stanowi ciemnoniebieski proszek, rozpuszczalny w acetonie, który masę przedziałniczą jedwabiu octanowego zabarwia na trwałe fioletowy kolor o odcieniu niebieskim.

Stosowany do acylowania chlorek kwasu karboksylowego można otrzymać następująco. Kwas benzoowy chlorosulfonuje się w znany sposób kwasem chlorosulfonowym, sulfochlorek przeprowadza się za pomocą izopropoksypropyloaminy w odpowiedni sulfamid, a w końcu izopropoksypropyloamid kwasu benzenosulfo-3-karboksylowego traktuje chlorkiem tionylu.

Tabela

	I Barwnik	II Środek acylujący	III Barwa
1	Wzór 4	Wzór 11	niebieski o odcieniu czerwonym
2	Wzór 5	Wzór 11	niebieski o odcieniu czerwonym
3	Wzór 6	Wzór 11	niebieski o odcieniu zielonym
4	Wzór 4	Wzór 21	niebieski o odcieniu czerwonym
5	Wzór 22	Wzór 23	fioletowy o odcieniu niebieskim
6	Wzór 5	Wzór 24	niebieski
7	Wzór 25	Wzór 11	żółty o odcieniu zielonym
8	Wzór 25	Wzór 12	żółty o odcieniu zielonym
9	Wzór 7	Wzór 13	niebieski o odcieniu czerwonym
10	Wzór 5	Wzór 14	niebieski
11	Wzór 5	Wzór 15	niebieski
12	Wzór 8	Wzór 11	czerwony o odcieniu niebieskim
13	Wzór 9	Wzór 11	fioletowy o odcieniu niebieskim
14	Wzór 26	Wzór 16	czerwony o odcieniu niebieskim

Wyżej opisany sposób acylowania nadaje się do acylowania barwników przytoczonych w kolumnie I załączonej tabeli, za pomocą środków acylujących wymienionych w kolumnie II, w kolumnie III podany jest odcień acylowanego barwnika w masie przedzalniczej jedwabiu octanowego.

Przykład II. 13,5 części 1,5-dwuamino-4,8-dwuhydroksyantrachinonu i 35 części chlorku kwasu benzenosulfono-N-(γ -izopropoksypropylo)-amido-3-karboksylowego ogrzewa się w 300 częściach nitrobenzenu pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. W końcu odpędza się rozpuszczalnik za pomocą pary, pozostałość oddziela się i suszy. Tak otrzymany barwnik o wzorze 17 stanowi ciemnoniebieski proszek, który rozpuszcza się w acetonie dając zabarwienie fioletowe i który barwi masę przedzalniczą jedwabiu octanowego na trwały kolor fioletowy.

Przykład III. 34 części N-(γ -izopropoksypropylo)-amidu kwasu 1-chloro-2-karboksybenzeno-4-sulfonowego zawiesza się w 300 częściach chlorobenzenu i przez oddestylowanie 100 części rozpuszczalnika odwadnia azeotropowo. Dodaje się 14 części chlorku tionylu i miesza w ciągu 3 godzin w temperaturze około 82°C. Następnie odpędza się całkowicie nadmiar chlorku tionylu przez wprowadzenie suchego strumienia powietrza. Roztwór zadaje się potem 27 częściami 1'-hydroksy-4-(4'-aminofeniloamino)-antrachinonu i miesza gotując w ciągu 3 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po zwykłej przyjętej obróbce otrzymuje się barwnik podany w tabeli pod numerem 4.

Przykład IV. 21 części 1-amino-2-metoksy-4-(4'-metylofenylosulfamido)-antrachinonu i 20 części chlorku kwasu benzenosulfono-N-(γ -izopropoksypropylo)-amido-3-karboksylowego w 300 częściach chlorobenzenu miesza się gotując w ciągu 2 godzin pod chłodnicą zwrotną. Po zacylowaniu rozpuszczalnik oddestylowuje się z parą, pozostałość oddziela i przemywa wodą. Wilgotny, żółto-brunatny produkt gotuje się tak długo w rozcieńczonym roztworze wodorotlenku sodowego, aż nastąpi całkowite zmydlenie grupy metylofenylosulfamidowej. Otrzymany w ten sposób ciemnoczerwony barwnik barwi masę przedzalniczą jedwabiu octanowego w czystych czerwonych kolorach o odcieniu niebieskim.

Przepis barwienia: 1 część barwnika rozpuszcza się w 100 częściach acetonu. Otrzymany roztwór dodaje się do roztworu acetonowego, za-

wierającego 60 części acetylcelulozy w 300 częściach acetonu. Z otrzymanego zabarwionego roztworu formuje się włókno w strumieniu gorącego powietrza, przy użyciu urządzenia, które wytwarza na przykład nitkę składającą się z 5 nitek pojedynczych z których każda ma około 4 denierów.

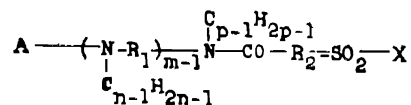
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników antrachinonowych o wzorze 1, w którym A oznacza pierścień monoantrachinonowy pozbawiony grup karboksylowych i sulfonowych przyłączony w pozycji α , podstawiony ewentualnie takimi podstawnikami jak grupy wodorotlenowe, atomy chlorowca, grupy alkoksylowe, aryloksylowe, acyloaminowe, alkiloaminowe, aryloaminowe, aryłowe lub NH_2 , n i p, każde oddzielnie, oznaczają całkowitą liczbę dodatnią o wartości najwyżej 7, m oznacza całkowitą liczbę dodatnią o wartości najwyżej 2, R_1 i R_2 , każdy oddzielnie, oznaczają pierścień benzenowy, a X oznacza resztę aminy alifatycznej zawierającej 4-10 atomów węgla, przy czym atom azotu aminy związany jest z mostkiem $-\text{SO}_2-$, **znamienny tym**, że α -aminoantrachinony o wzorze 1a, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, acyluje się halogenkiem kwasowym o wzorze 2, w którym R_2 i X mają znaczenie jak we wzorze 1, lub sulfohalogenek barwnika antrachinonowego o wzorze 3, w którym A, n, m, p, R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, amiduje się alifatyczną aminą posiadającą 4-10 atomów węgla.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że acyluje się aminoantrachinony o wzorze 18, w którym n oznacza całkowitą liczbę dodatnią o wartości najwyżej 2, a X grupę wodorotlenową, alkoksylową, alkilo-NH-, arylo-NH- lub NH_2 .

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako środek acylujący stosuje się związek o wzorze 19, w którym Y oznacza atom chloru lub wodoru, Z oznacza grupę alkoksylową lub atom wodoru, m oznacza całkowitą liczbę dodatnią o wartości najwyżej 7, a R oznacza resztę cykloalkilową lub alkilową, korzystnie alkoksylalkilową o 4-10 atomach węgla.

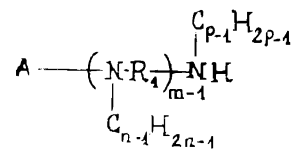
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się związki o wzorze 19, w którym R oznacza resztę alkoksylalkilową zawierającą w części alkilowej 2-3 atomy węgla, a w części alkoksylowej 3-6 atomów węgla.



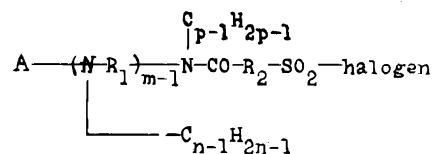
WZÓR 1

Halogen-CO-R₂SO₂-X

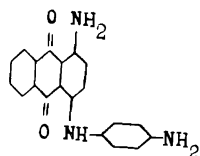
WZÓR 2



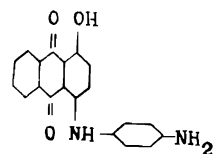
WZÓR 1a



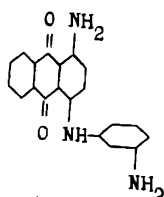
WZÓR 3



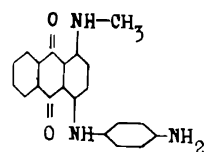
WZÓR 5



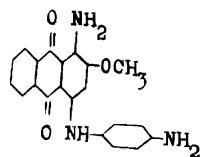
WZÓR 4



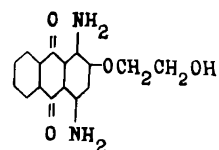
WZÓR 7



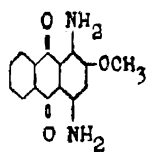
WZÓR 6



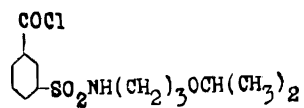
WZÓR 9



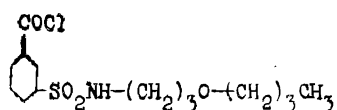
WZÓR 8



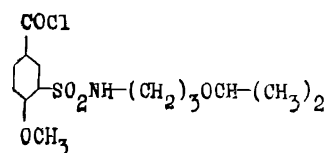
WZOR 10



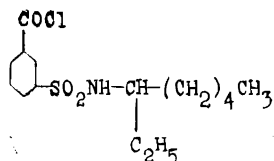
WZOR 11



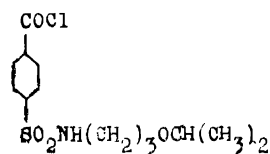
WZOR 12



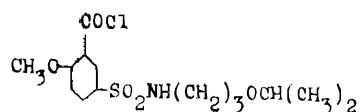
WZOR 13



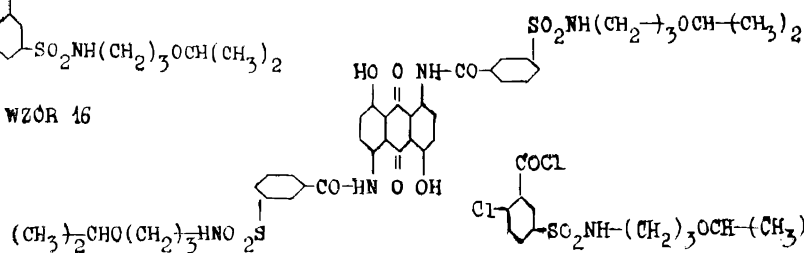
WZOR 14



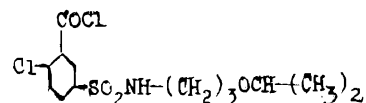
WZOR 15



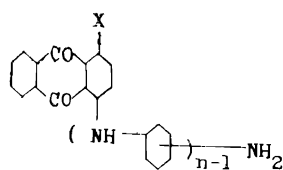
WZOR 16



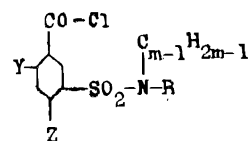
WZOR 17



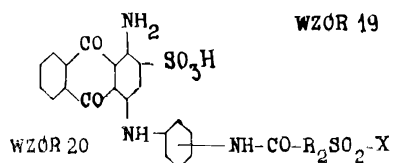
WZOR 21



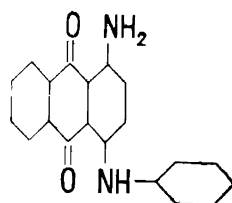
WZOR 18



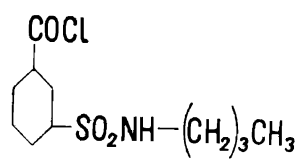
WZOR 19



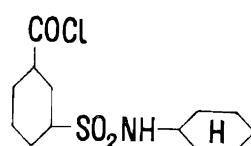
WZOR 20



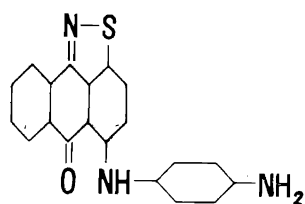
Wzór 22



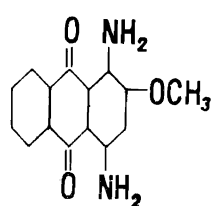
Wzór 23



Wzór 24



Wzór 25



Wzór 26