

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57528

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05. VII. 1966 (P 115 446)

Pierwszeństwo: 07. VII. 1965 Szwajcaria

Opublikowano: 25. VI. 1969

Kl. ^{a, 1/28} 22 ~~b, 2/82~~

MKP C 09 b ^{1/28}

UKD

Właściciel patentu: Ciba Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników szeregu antrachinonowego, zawierających co najmniej dwie grupy nadające im rozpuszczalność w wodzie i odpowiadających ogólnemu wzorowi 1, w którym X oznacza podstawioną dwoma atomami chlorowca resztę propionylową lub resztę α -bromoakrylową, a Z oznacza atom wodoru lub grupę sulfonową.

Sposobem według wynalazku barwniki antrachinonowe o wzorze 2, w którym Z ma wyżej podane znaczenie, acyluje się za pomocą bezwodnika lub halogenku kwasu α , β -dwuchlorowcopropionowego albo za pomocą halogenku kwasu α -bromoakrylowego.

W barwnikach antrachinonowych tego rodzaju bierze się jako materiał wyjściowy pod uwagę kwas 1-amino-4-(3'-amino-2', 4', 6'-trójmetylofenyloamino (-antrachinono-2,5'-dwusulfonowy oraz odpowiedni kwas -2,5', 6-trójsulfonowy.

Jako bezwodniki i halogenki stosuje się na przykład bezwodnik kwasu α , β -dwuchloropropionowego, a zwłaszcza chlorki i bromki kwasu α , β -dwubromopropionowego i kwasu α -bromoakrylowego.

Acylowanie zgodnie z wynalazkiem wspomnianych barwników antrachinonowych tymi bezwodnikami lub halogenkami prowadzi się korzystnie w obecności środków wiążących kwas, jak octan sodowy, wodorotlenek sodowy lub węglan sodowy, korzystnie w środowisku wodnym. Często wskazane jest stosowanie nadmiaru użytego środka acy-

2

lującego i prowadzenie acylowania w środowisku o wartości pH = 5—8.

W przypadku stosowania jako środka acylującego pochodnych kwasu α , β -dwubromopropionowego można ewentualnie otrzymany produkt acylowania poddać reakcji odszczepienia bromowodoru przez działanie alkaliem. Otrzymuje się wtedy barwnik o wzorze 1, w którym X oznacza resztę α -bromoakrylową. Tak na przykład barwnik o wzorze 3, w którym n = 1 lub 2, można traktować środkami alkalicznymi, zwłaszcza wodorotlenkami metali alkalicznych, korzystnie w temperaturze pokojowej, przy czym powstaje odpowiednia pochodna α -bromoakrylowa, którą wyosabia się metodami jako takie znanymi.

Związki o wzorze 1 otrzymywane sposobem według wynalazku są związkami nowymi. Są to cenne barwniki, nadające się do barwienia i drukowania różnych materiałów, na przykład materiałów zawierających grupy wodorotlenowe o budowie włóknistej, jak naturalna i regenerowana celuloza, a zwłaszcza materiałów tekstylnych zawierających azot, jak jedwab, wełna lub włókna poliamidowe i superpoliuretanowe. Barwi się korzystnie w obecności środków pomocniczych, na przykład środków wyrównujących będących produktami przyłączenia wyższych amin alifatycznych i tlenku etylenu. Otrzymane wybarwienia i druki wyróżniają się szczególną czystością odcieni, bardzo dobrą odpornością na dzia-

łanie światła i wyjątkowo dobrą odpornością na obróbkę moką.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w niżej podanych przykładach, w których o ile inaczej nie zaznaczono, części oznaczają części wagowe, a procenty — procenty wagowe, przy czym stosunek między częściami wagowymi a objętościowymi jest taki jak między gramami i cm^3 .

Przykład I. 53,1 części kwasu 1-amino-4-(5'-amino-2', 4', 6'-trójmetylofenyloamino)-antrachinono-2,3'-dwusulfonowego rozpuszcza się w 500 częściach wody o temperaturze 0—5°C, zawierającej 20 części objętościowych 10 n wodorotlenku sodowego, po czym roztwór zobojętnia się. Po dodaniu 14,3 części kwaśnego węglanu sodowego wkrapla się powoli, mieszając, 31,2 części chlorku α , β -dwubromopropionylowego, utrzymując mieszaninę w temperaturze poniżej 5°C przez dodawanie lodu.

Po ukończeniu acylowania barwnik wysala się 100 częściami chlorku sodowego, oddziela przez odsączenie i suszy w temperaturze 80—90°C. Otrzymuje się ciemnoniebieski proszek rozpuszczalny w wodzie, barwiący wełnę na żywe odcienie niebieskie, trwałe na obróbkę moką.

Przykład II. 53,1 części kwasu 1-amino-4-(5'-amino-2', 4', 6'-trójmetyloamino)-antrachinono-2,3'-dwusulfonowego rozpuszcza się w 500 częściach wody o temperaturze 0—5°C, zawierającej 20 części objętościowych 10 n wodorotlenku sodowego i roztwór zobojętnia. Do roztworu dodaje się 14,5 części kwaśnego węglanu sodowego i wkrapla przy silnym mieszaniu 27,8 części bromku kwasu α -bromoakrylowego, utrzymując mieszaninę w temperaturze 0—5°C przez dodawanie lodu. Po zakończonym acylowaniu wysala się barwnik 100 częściami chlorku sodowego, odsącza i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60—70°C. Otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie, ciemnoniebieski proszek, który barwi wełnę na czyste odcienie niebieskie, trwałe na obróbkę moką.

Przykład III. 78,5 części barwnika otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I rozpuszcza się w 500 częściach wody, dodaje 12 części objętościowych 10 n wodorotlenku sodowego nastawiając wartość pH = 12—13 i miesza się w ciągu 20 minut w temperaturze pokojowej, a następnie zobojętnia ponownie przez dodanie około 10 części objętościowych 2 n kwasu solnego do wartości pH = 7. Otrzymany barwnik wysala się 100 częściami chlorku sodowego, odsącza i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60—70°C. Odpowiada on barwnikowi utrzymanemu w sposób opisany w przykładzie II.

Przepis farbiarski. W kąpeli farbiarskiej zawierającej w 3000 częściach wody 10 części krystalicznego siarczanu sodowego, 6 części 40% kwasu octowego, 0,5 części opisanego niżej środka wyrównującego będącego związkiem przyłączeniowym oleilo-

aminy i tlenku etylenu oraz 2 części barwnika opisanego w przykładzie I, zanurza się w temperaturze 50—80°C 100 części przędzy wełnianej. W ciągu pół godziny ogrzewa się kąpiel do wrzenia i utrzymuje we wrzeniu w ciągu 1 godziny, następnie płucze się wełnę i suszy. Otrzymuje się równomierne, niebieskie wybarwienie.

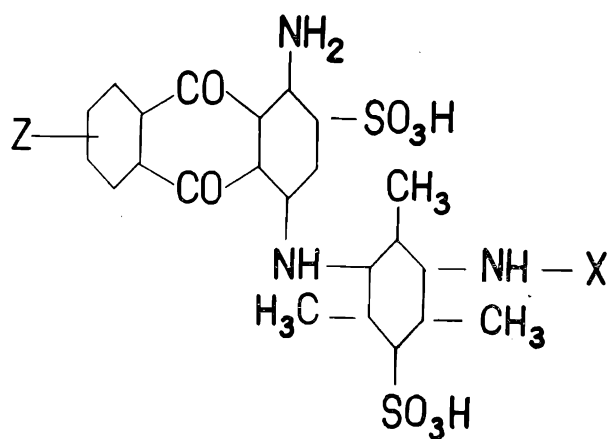
Środek wyrównujący otrzymuje się następująco. 100 części technicznej oleioloaminy traktuje się 1 częścią silnie rozdrobnionego sodu i ogrzewa do temperatury 140°C, a następnie w temperaturze 135—140°C wprowadza tlenek etylenu. Gdy wchłanianie tlenku etylenu szybko wzrasta, obniża się temperaturę do 120—125°C i kontynuuje wprowadzanie aż do wchłonięcia 113 części tlenku etylenu. Tak otrzymany produkt rozpuszcza się w wodzie praktycznie zupełnie klarownie.

Przykład IV. 61,1 części kwasu 1-amino-4-(5'-amino-2', 4', 6'-trójmetylofenyloamino)-antrachinono-2, 6, 3'-trójsulfonowego rozpuszcza się w 500 częściach wody o temperaturze 0—5°C z dodatkiem 30 części objętościowych 10 n wodorotlenku sodowego i roztwór zobojętnia. Po dodaniu 14,3 części kwaśnego węglanu sodowego miesza się powoli i wkrapla 31,2 części chlorku α , β -dwubromopropionylowego, dodając lód tak, aby utrzymać temperaturę mieszaniny poniżej 5°C. Po zakończonym acylowaniu wysala się barwnik chlorkiem sodowym, odsącza go i suszy w temperaturze 80—90°C. Otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie ciemnoniebieski proszek, który barwi wełnę na żywe odcienie niebieskie, trwałe na moką obróbkę.

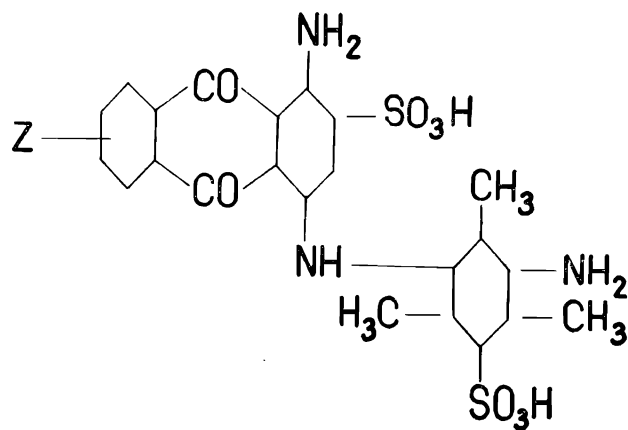
Jeżeli zamiast kwasu 1-amino-4-(5'-amino-2', 4', 6'-trójmetylofenyloamino)-antrachinono-2,6,3'-trójsulfonowego stosuje się kwas 1-amino-4-(5'-amino-2', 4', 6'-trójmetylofenyloamino)-antrachinono-2, 5, 3'-trójsulfonowy lub kwas 1-amino-4-(5'-amino-2', 4', 6'-trójmetylofenyloamino)-antrachinono-2', 8, 3'-trójsulfonowy albo mieszaninę obu tych kwasów trójsulfonowych, to uzyskuje się barwniki o podobnych właściwościach.

Zastrzeżenie patentowe

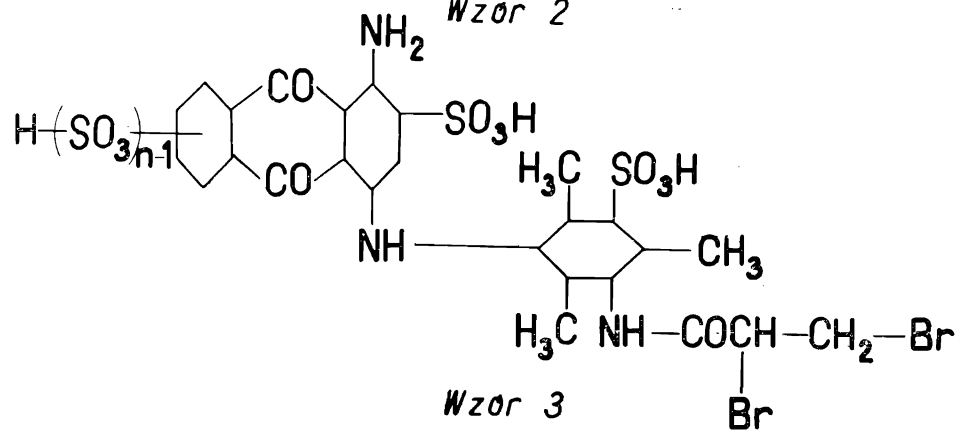
Sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych o wzorze 1, w którym X oznacza podstawioną dwoma atomami chlorowca resztę propionylową lub resztę α -bromoakrylową, a Z oznacza atom wodoru lub grupę sulfonową, **znamienny tym**, że barwnik antrachinonowy o wzorze 2, w którym Z ma wyżej podane znaczenie, acyluje się za pomocą bezwodnika lub halogenku kwasu α , β -dwuchlorowcopropionowego lub za pomocą halogenku kwasu α -bromoakrylowego, przy czym w przypadku stosowania jako środka acylującego pochodnej kwasu α , β -dwubromopropionowego, otrzymany produkt acylowania ewentualnie poddaje się reakcji odszczepienia bromowodoru za pomocą działania alkali.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3