

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 109 305

PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.09.78 (P. 209454)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.07.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁸ C09B 1/16

Twórca wynalazku: Mirosław Muszyński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy
Przemysłu Barwników „Organika”,
Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania nowych barwników kwasowych pochodnych antrachinonu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych barwników kwasowych pochodnych antrachinonu o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru, metalu alkalicznego lub metalu ziemi alkalicznej bądź grupę amonową; R_1 — atom wodoru lub grupę alkilową; R_2 — atom wodoru bądź grupę: nitrową, sulfonową, metylową, metoksyłową, karboksylową, karboksyalkilową, sulfonamidową, sulfonamidoalkilową lub sulfonamidoaryłową; R_3 — atom wodoru bądź grupę metylową, lub etylową, a R_4 — atom wodoru, chloru albo grupę metylową, metoksyłową lub sulfonową.

Do znanych barwników kwasowych pochodnych 1-amino-2-sulfoantrachinonu należą np.: błękity kwasowe o różnych odcieniach otrzymywane ogólnie znanymi metodami na drodze kondensacji 1-amino-2-sulfo-1-bromoantrachinonu z pierwszorzędowymi aminami aromatycznymi pochodnymi benzenu lub aminami cykloalifatycznymi w obecności soli miedzi, jak również zielenie, turkusy i oliwki otrzymywane poprzez kondensację 1-amino-2-sulfo-4-bromoantrachinonu z pochodnymi 4'-aminodwufenyloaminami, nie zawierającymi grup karboksylowych bądź estrowych.

Sposobem według wynalazku nowe barwniki kwasowe pochodne antrachinonu o ogólnym wzorze 1, w którym symbole mają podane uprzednio znaczenie otrzymuje się na drodze kondensacji 1-amino-2-sulfo-4-bromoantrachinonu z aminowymi pochodnymi dwufenyloamin o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają znaczenie uprzednio podane, przy czym proces prowadzi się w środowisku wodnym, w temperaturze 40–100°C w obecności soli miedzi oraz stosując środki alkalizujące takie jak wodorotlenek lub węglan amonu bądź wodorotlenki, tlenki lub węglany metali alkalicznych bądź metali ziem alkalicznych i otrzymywane barwniki ewentualnie poddaje się estryfikacji. W zależności od użytej aminy otrzymuje się błękity, turkusy, zielenie bądź oliwki.

Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku barwią, bądź jako barwniki jednorodne, bądź w mieszanikach z innymi barwnikami zawierającymi nie mniej niż jedną grupę sulfonową włókna proteinowe i poliamidowe w dowolnym stadium przerobu na drodze wyczerpywania z kwaśnej kąpieli, jak również barwią

skórę, przy czym otrzymane wybarwienia charakteryzują się wybitnymi odpornościami na światło i czynniki mokre bez dodatkowych operacji utrwalających.

Wynalazek ilustrują nie ograniczając jego zakresu następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury są podane w skali Celsjusza:

Przykład I. Do mieszaniny składającej się z 62,5 części 1-amino-2-sulfo-4-bromoantrachinonu, 200 części wody i 55,7 części kwasu 4-amino-4'-nitrodwufenyloamino-2'-karboksylowego podgrzanej do temperatury 30° dodaje się 84 części kwaśnego węgla sodu, a następnie otrzymaną mieszaninę podgrzewa się do temperatury 80°, dodaje roztwór zawierający 10 części siarczanu miedziowego oraz 100 części wody i całość wygrzewa się w temperaturze 80–90°C przez 15–20 minut. Po zakończonym ogrzewaniu barwnik wydziela się przez wysolenie 15 częściami chlorku sodu i odfiltrowanie w temperaturze 80°. Otrzymany osad przemywa się 2% kwasem solnym i suszy uzyskując 100 części barwnika barwiącego włókna poliamidowe i proteinowe oraz skórę na kolor zielony.

Zamiast kwaśnego węgla sodu można stosować równoważne ilości wodorotlenku lub węgla amonu bądź węglanów, tlenków lub wodorotlenków sodowego, potasowego, litowego lub magnezowego.

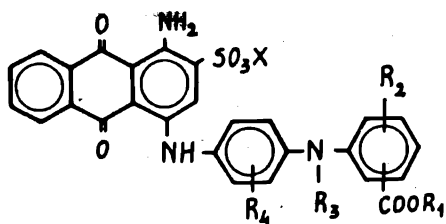
Przykład II. 70 części suchego barwnika otrzymanego w przykładzie I zawieszają się w 300 częściach alkoholu butylowego i następnie w temperaturze nie przekraczającej 30° dodaje się w ciągu 1 godziny 17 części chlorku tionylu po czym całość miesza się w temperaturze 70–75° w ciągu 4 godzin celem zakończenia estryfikacji. Otrzymany barwnik wydziela się przez wylanie na 10% solankę i odsączenie. Po wysuszeniu otrzymuje się 76 części barwnika barwiącego włókna poliamidowe, proteinowe, poliestrowe i skórę na kolor zielony.

Przykład III. Do mieszaniny składającej się z 62,5 części 1-amino-2-sulfo-4-bromoantrachinonu, 200 części wody i 560 części kwasu 4-amino-2'-nitro-4'-karboksylowego podgrzanej do 40° dodaje się 90 części tlenku magnezu, a następnie otrzymaną mieszaninę podgrzewa się do temperatury 80° i dodaje roztwór zawierający 5 części chlorku miedziowego oraz 20 części 3% kwasu solnego i całość ogrzewa w temperaturze 70–80° przez 1 godzinę. Po zakończeniu ogrzewania barwnik wydziela się przez wykwaszenie 100 częściami kwasu solnego 30% i odfiltrowanie w temperaturze 40°. Otrzymany osad przemywa się 2% kwasem solnym otrzymując 105 części barwnika barwiącego włókna poliamidowe, proteinowe oraz skórę na kolor oliwkowy.

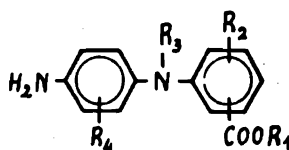
Postępując sposobem opisanym w przykładzie I–III przy stosowaniu zamiast kwasu 4-amino-4'-nitrodwufenyloamino-2'-karboksylowego innych pochodnych dwufenyloaminy o ogólnym wzorze 2, w którym symbole i miejsca podstawienia zostały zamieszczone w poniższej tabeli, otrzymuje się szereg barwników kwasowych o poniżej podanych barwach.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowych barwników kwasowych pochodnych antrachinonu o ogólnym wzorze 1 – w którym X oznacza atom wodoru lub metalu alkalicznego albo metalu ziemi alkalicznej bądź grupę amonową, R₁ oznacza atom wodoru lub grupę alkilową; R₂ – atom wodoru albo grupę: nitrową, sulfonową, metylową, metoksylową, karboksylową, karboksyalkilową, sulfonamidową, sulfonamidoalkilową lub sulfonamidoarylową; R₃ – atom wodoru lub grupę metylową albo etylową, a R₄ – atom wodoru, chloru lub grupę: metylową, metoksylową lub sulfonową – na drodze kondensacji 1-amino-2-sulfo-4-bromoantrachinonu z aminowymi pochodnymi dwufenyloamin wobec soli miedzi, przy stosowaniu jako czynników alkalizujących wodorotlenku lub węgla amonu albo tlenków, wodorotlenków bądź węglanów metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, a następnie ewentualnej estryfikacji, z n a m i e n n y t y m, że jako pochodne dwufenyloamin stosuje się aminy o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają uprzednio podane znaczenie.



wzór 1



wzór 2

Przykład	R ₂		R ₃		R ₄		Miejsce podstawienia grupy COOR w stosunku do grupy aminowej		Barwa
	R ₁	pozycja względem grupy aminowej	podstawnik	R ₃	pozycja	Podstawnik	8	9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
IV	H	4	-SO ₃ H	H	-	H	2	turkusowa	
V	C ₂ H ₅	4	-NO ₂	H	3	-CH ₃	"	zielona	
VI	H	4	-CH ₃	-CH ₃	3	-SO ₃ H	"	błękitna	
VII	-CH ₃	4	-OCH ₃	H	3	-OCH ₃	"	błękitna	
VIII	H	4	-COOH	H	-	H	"	błękitna	
IX	H	4	-SO ₂ NH ₂	H	-	H	2	błękitna	
X	H	4	-SO ₂ NHCH ₃	H	-	H	"	błękitna	
XI	H	4	-SO ₂ NHC ₆ H ₅	H	-	-	"	błękitna	
XII	H	2	-NO ₂	H	-	H	4	oliwkowa	
XIII	H	2	-SO ₃ H	H	-	H	4	błękitna	
XIV	H	2	-CH ₃	H	-	H	4	błękitna	
XV	H	2	-OCH ₃	H	-	H	4	błękitna	
XVI	H	2	-SO ₂ NH	H	-	H	4	błękitna	
XVII	H	3	-NO ₂	H	-	H	2	zielona	
XVIII	H	3	-CH ₃	H	-	-CH ₃	2	błękitna	
XIX	C ₆ H ₁₃	3	-COOC ₆ H ₁₃	H	-	H	2	turkusowa	