

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

84547

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C09b 62/02

Zgłoszono: 13.05.74 (P. 171027)

Int. Cl.² C09B 62/02

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Stanisław Stefaniak

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Zachem”, Bydgoszcz (Polska)

Sposób wytwarzania nowych reaktywnych barwników antrachinonowych

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowej reaktywnej grupy barwników antrachinonowych o budowie wyrażonej ogólnym wzorem 1, w którym A oznacza wolną lub podstawioną dwuwartościową resztę aromatyczną, B grupę $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ lub $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$, X atom wodoru lub grupę alkilową, R atom wodoru lub grupę $-\text{SO}_3\text{Z}$, w której Z oznacza wodór lub metal alkaliczny.

Reaktywne barwniki antrachinonowe według wynalazku, otrzymuje się działając na barwniki antrachinonowe o budowie wyrażonej ogólnym wzorem 2, związkami triazynolowymi o budowie wyrażonej ogólnym wzorem 3, lub przez działanie na barwniki antrachinonowe o budowie wyrażonej wzorem ogólnym 4 aminami aromatycznymi o budowie wyrażonej ogólnym wzorem 5, w którym R, X, Z, A i B mają znaczenie wyżej podane, przy czym proces ten prowadzi się przy pH = 6,0–10,0 i temperaturze od 25–65°C, w obecności związków wiążących chlorowodór, jak np. wodorotlenki, węglany, kwaśne węglany i fosforany metali alkalicznych, a wydzielenie syntezowanych barwników prowadzi się przez wysolenie. Wyjściowe do ich syntezy barwniki antrachinonowe o budowie wyrażonej ogólnym wzorem 2 i 4, gdzie: R, X i Z mają znaczenia wyżej podane, otrzymuje się znanymi sposobami.

Antrachinonowe barwniki reaktywne otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się dużą aktywnością chemiczną oraz szerokim zakresem stosowania. Mogą one być zastosowane do barwienia i druku włókien celulozowych, proteinowych i poliamidowych, przy zastosowaniu wszystkich konwencjonalnych i nowoczesnych metod aplikacji barwników reaktywnych. Uzyskane przy ich zastosowaniu wybarwienia charakteryzują się wysokimi trwałościami na światło i czynniki mokre.

Sposób wytwarzania według wynalazku reaktywnych barwników antrachinonowych wyjaśniają bliżej niżej podane przykłady wykonania, w których części jeśli nie podano inaczej oznaczają części wagowe, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład 1. 78,3 części wagowych w przeliczeniu na 100% barwnika antrachinonowego o budowie wyrażonej wzorem 6, rozpuszcza się w 15-krotnej ilości wody, po czym prowadzi 24,8 części wagowe β -chlorowinylo-3-amino-4-metoksyfenylosulfonu, zdyspergowanego uprzednio w 5-krotnej ilości wody. Po ustaleniu pH za pomocą fosforanu trójjasadowego na wartość pH = 7,5–8,0 ogrzewa się roztwór do temperatury

30–35°C i utrzymuje na tym poziomie do zakończenia kondensacji co trwa 3–4 godziny. Przez cały czas trwania tego procesu, środowisko reakcji utrzymuje się na poziomie pH = 7,5–8,0 co uzyskuje się przez wprowadzenie kolejnych porcji fosforanu trójsodowego. Po zakończeniu reakcji, wartości pH ustala się za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego na 7, po czym wprowadza się chlorek sodowy w ilości 280 części wagowych i miesza jeszcze 3–4 godziny. Wydzielony barwnik filtruje się i suszy w temperaturze 70–80°C. Otrzymuje się 130 g suchego barwnika, którego budowę wyraża wzór 7. Barwnik ten barwi, w obecności substancji wiążących chlorowodór, włókna celulozowe na kolor niebieski. Wybarwienia charakteryzują się wysokimi trwałościami na światło i czynniki mokre. Wybarwienia uzyskane na włóknach proteinowych w kąpeli obojętnej lub kwaśnej wykazują również wysokie trwałości na światło i czynniki mokre.

Przykład II. 63,5 części wagowych (w przeliczeniu na substancję 100%) barwnika antrachinonowego o budowie wyrażonej wzorem 8, rozpuszcza się w 15 krotnej ilości wody, wprowadza 36,6 części wagowych pochodnej triazynyłowej o budowie wyrażonej wzorem 9, którą oddzielnie przygotowano działając na chlorek cyjanurowy przy pH 6–6,5 i temperaturze 5–10°C β -chlorowinylo-3-aminofenylosulfonem po czym ustala się za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodowego pH na poziomie 7,5–8,0 i ogrzewa całość do temperatury 30–40°C. W tej temperaturze prowadzi się proces do zakończenia kondensacji, co określa się na drodze chromatograficznej. Przez cały czas trwania kondensacji wartość pH utrzymuje się na ustalonym poziomie, co uzyskuje się przez wprowadzenie kolejnych porcji wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Po zakończeniu kondensacji, wartość pH ustala się na 7 za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego. Następnie dodaje się chlorku sodowego w ilości 300 części wagowych i miesza aż do uzyskania zadawalającego stopnia wysolenia barwnika. Wydzielony barwnik filtruje się i suszy w temperaturze 70–80°C.

Otrzymuje się 100 g suchego barwnika o budowie wyrażonej wzorem 10, barwiącego włókna celulozowe z kąpeli alkalicznej oraz proteinowe i poliamidowe z kąpeli obojętnej lub kwaśnej na kolor niebieski w czerwonym odcieniu. Wybarwienia charakteryzują się bardzo wysokimi trwałościami na światło i czynniki mokre.

Przykład III. 78,3 części wagowych (w przeliczeniu na substancję 100%) barwnika antrachinonowego o budowie wyrażonej wzorem 11 rozpuszcza się w 20 krotnej ilości wody, a następnie wprowadza się 25,4 części wagowe β,β -dwuchloroetylo-3-aminofenylosulfonu i ustala pH za pomocą kwaśnego węgla sodowego na wartość 7. Całość ogrzewa do temperatury 40–50°C i przy tej temperaturze utrzymując ustaloną wartość pH masę reakcyjną miesza się aż do zakończenia procesu kondensacji, co określa się na drodze chromatograficznej. Po zakończeniu reakcji dodaje się 330 części wagowych chlorku sodowego i miesza 3–4 godziny. Wydzielony osad barwnika o budowie wyrażonej wzorem 12 filtruje się i suszy w temperaturze 70–80°C. Otrzymuje się 110 g suchego barwnika, który barwi z kąpeli alkalicznej włókna celulozowe a z kąpeli obojętnej i kwaśnej włókna proteinowe i poliamidowe, na kolor niebieski w zielonkawym odcieniu. Wybarwienia charakteryzują się wysokimi trwałościami na światło i czynniki mokre.

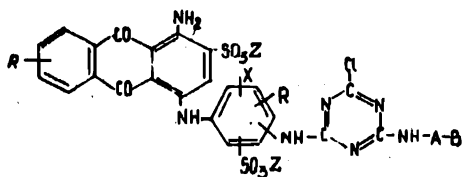
Przykład IV. 72,7 części wagowych (w przeliczeniu na substancję 100%) barwnika antrachinonowego o budowie wyrażonej wzorem 13, rozpuszcza się w 30 krotnej ilości wody, a następnie dodaje 28,9 części wagowych β,β -dwuchloroetylo-3-amino-4-chlorofenylosulfonu, ustala pH za pomocą wodnego roztworu węgla potasowego na wartość 8,5–9,0 i ogrzewa do temperatury 35–40°C, którą utrzymuje się na tym poziomie do zakończenia reakcji kondensacji. Przez cały czas tej reakcji wartość pH utrzymuje się na poziomie 8,5–9,0 za pomocą wodnego roztworu węgla potasowego, aż do ustabilizowania się wartości pH.

W czasie tego procesu, równocześnie z procesem kondensacji zachodzi przekształcenie grup β,β -dwuchloroetylosulfonyłowych w grupy β -chlorowinylosulfonyłowe. Po zakończeniu tych procesów wartość pH ustala się za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego na 7, po czym wprowadza 250 części wagowych chlorku potasu w ilości 250 części wagowych i miesza 3–4 godziny. Wydzielony z masy reakcyjnej barwnik o budowie wyrażonej wzorem 14, filtruje się i suszy w temperaturze 70–80°C. Po wysuszeniu otrzymuje się 90 g suchego proszku, który barwi włókna celulozowe z kąpeli alkalicznej oraz włókna proteinowe i poliamidowe na kolor niebieski.

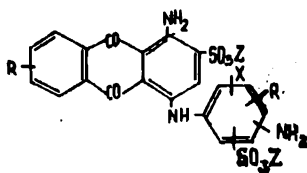
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych reaktywnych barwników antrachinonowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza wolną lub podstawioną dwuwartościową resztę aromatyczną, B grupę $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CHCl}$ lub grupę $-\text{SO}_2\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$, X atom wodoru lub grupę alkilową, R atom wodoru lub grupę $-\text{SO}_2\text{Z}$, w której Z oznacza wodór lub metal alkaliczny, z n a m i e n n y t y m, że barwnik antrachinonowy o ogólnym wzorze 2, w którym X, R, Z mają wyżej podane znaczenie kondensuje się ze związkami triazynyłowymi o ogólnym wzorze 3, w którym A i B mają wyżej podane znaczenie, w temperaturze 25–65°C w obecności związków wiążących chlorowodór w środowisku o wartości pH = 6,0–10,0 następnie barwnik wydziela się przez wysolenie, odsącza i suszy.

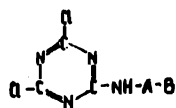
2. Sposób wytwarzania nowych reaktywnych barwników antrachinonowych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza wolną lub podstawioną dwuwartościową resztę aromatyczną, B grupę $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CHCl}$ lub grupę $-\text{SO}_2\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$, X atom wodoru lub grupę alkilową, R atom wodoru lub grupę $-\text{SO}_3\text{Z}$, w której Z oznacza wodór lub metal alkaliczny, z n a m i e n n y t y m, że barwniki antrachinonowe o ogólnym wzorze 4, w którym X, R, Z mają wyżej podane znaczenie, kondensują się z aminami aromatycznymi o ogólnym wzorze 5, w którym symbole A i B mają wyżej podane znaczenie, w temperaturze $25-85^\circ\text{C}$, w obecności związków wiążących chlorowódor w środowisku o wartości $\text{pH} = 6,0-10,0$ następnie barwnik wydziela się, odsącza i suszy.



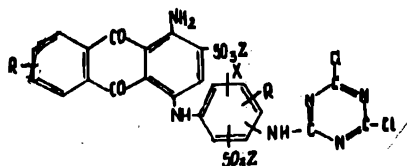
Wzór 1



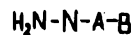
Wzór 2



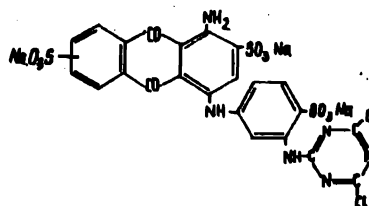
Wzór 3



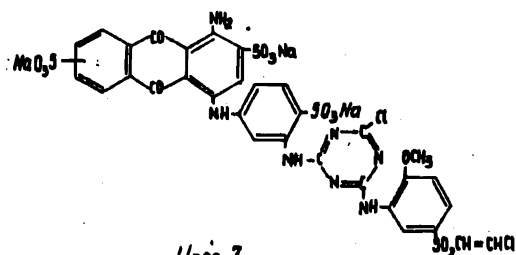
Wzór 4



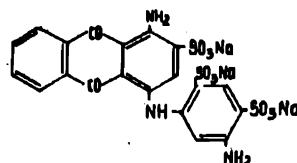
Wzór 5



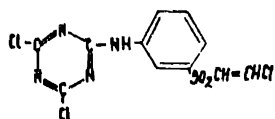
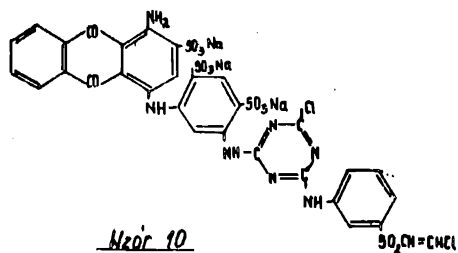
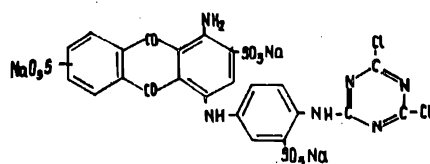
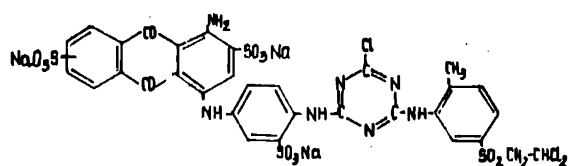
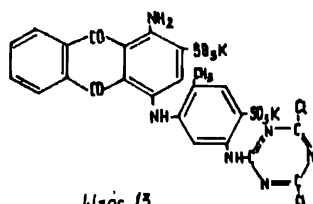
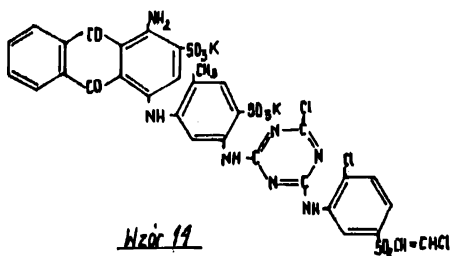
Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8

Wzór 9Wzór 10Wzór 11Wzór 12Wzór 13Wzór 14