



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

231190

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 09 B 1/34

(22) Přihlášeno 30 04 82
(21) (PV 3128-82)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 02 05 81
(P 31 17 482.5) Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 15 02 84

(45) Vydáno 15 06 86

(72) Autor vynálezu

MEININGER FRITZ dr., FRANKFURT/M., OTTEN JOACHIM dr., OFFENBACH/M.
(NSR)

(73) Majitel patentu

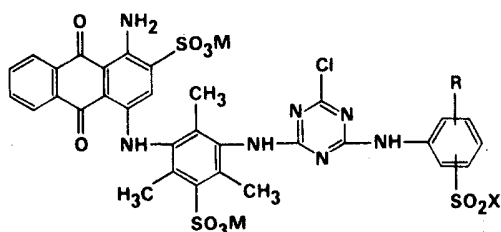
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Způsob výroby nových derivátů anthrachinonu

1

Vynález se týká technické oblasti barviv reaktivních vůči vláknům.

Byly nalezeny nové, cenné, ve vodě rozpustné deriváty anthrachinonu obecného vzorce I



(I),

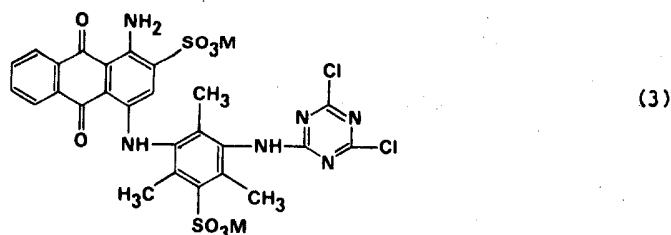
v němž

- M znamená atom vodíku nebo ekvivalent kovu, jako zejména alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, jako například sodíku, draslíku, litie a vápníku,
- R znamená atom vodíku, metylovou skupinu, etylovou skupinu, metoxyskupinu, etoxy-
skupinu, nebo karboxyskupinu nebo atom halogenu, jako atom bromu a zejména atom
chloru, a
- X znamená vinylovou skupinu nebo beta-sulfatoetylovou skupinu (odpovídající vzorci
-CH₂-CH₂-OSO₃M, kde M má shora uvedený význam), nebo beta-tiosulfatoetylovou sku-
pinu (odpovídající vzorci -CH₂-CH₂-S-SO₃M, kde M má shora uvedený význam) nebo
beta-chloretylovou skupinu.

Tyto nové deriváty anthrachinonu se mohou vyskytovat jak ve formě kyseliny tak i ve
formě jejích solí. Výhodné jsou tyto deriváty ve formě solí, zejména ve formě solí

s alkalickými kovy a s kovy alkalických zemin, a také v této formě nacházejí tyto soli výhodné použití k barvení a potiskování materiálů obsahujících hydroxylové skupiny nebo karboxamid skupiny, zejména vláknitých materiálů.

Předmětem předloženého vynálezu je způsob výroby nových derivátů anthrachinonu obecného vzorce I, který spočívá v tom, že se na sloučeninu obecného vzorce 3



v němž

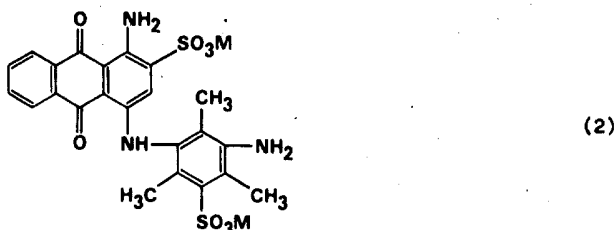
M má význam uvedený shora,
působí aminosloučeninou obecného vzorce 4



v němž

R a X mají shora uvedený význam.

Sloučeniny obecného vzorce 3 se připravují tím, že se sloučenina obecného vzorce 2



v němž

M má shora uvedený význam,
uvádí v reakci s trichlortriazinem (kyanurchloridem) v ekvimolárním poměru.

Kondenzace derivátu anthrachinonu obecného vzorce 2 s kyanurchloridem se provádí obecně ve vodném prostředí nebo ve směsi vody a organického rozpouštědla při teplotě mezi -5 a +30 °C, výhodně mezi 0 °C a +10 °C, a při hodnotě pH 3 až 9, výhodně 5 až 8. Kondenzační reakce dichlortriazinylderivátu obecného vzorce 3 s aromatickým aminem obecného vzorce 4 se může provádět při teplotě 0 až 70 °C, výhodně 0 až 50 °C.

Chlorovodíková kyselina uvolňující se při kondenzačních reakcích se váže pomocí činidel vázejících kyselinu, jako například hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného, uhličitanu sodného nebo uhličitanu draselného, hydrogenuhličitanu sodného nebo hydrogenuhličitanu draselného, octanu sodného nebo bázičského natriumfosfátu.

Oddělení sloučenin obecného vzorce I, vyrobených postupem podle vynálezu, z reakční směsi se může provádět obecně známými metodami, jako například buď vysrážením z reakční směsi pomocí elektrolytů, jako například chloridu sodného, nebo chloridu dresselného, nebo odpeřením reakčního roztoku, například sušením za rozprašování, přičemž se k tomuto reakčnímu roztoku může přidávat pufující látka.

Sloučeniny obecného vzorce I, vyráběné postupem podle vynálezu, mají vlastnosti reaktivní vůči vláknům a mají velmi dobré vlastnosti jako barviva. Mohou se tudíž používat k barvení (včetně potiskování) materiálů obsahujících hydroxylové skupiny nebo/a karboxamid skupiny. Používat se mohou také roztoky sloučenin podle vynálezu, které vznikají při syntéze, popřípadě po přidávku pufru, popřípadě také po zahuštění a to přímo jako kapalně přípravy pro barvářské použití.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž také použití sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu k barvení (včetně potiskování) materiálů obsahujících hydroxylové skupiny nebo/a karboxamid skupiny popřípadě způsoby k jejich použití na těchto substrátech.

Tyto materiály přicházejí v úvahu ve formě vláknitých materiálů, zejména ve formě textilních vláken jako přízí, návinů a tkanin.

Materiály obsahující hydroxylové skupiny jsou představovány materiály přírodního nebo syntetického původu, jako například vláknitými materiály z celulózy nebo vláknitými materiály z regenerovaných produktů celulózy a polyvinylalkoholy. Celulóзовými vláknitými materiály jsou výhodně bavlna, avšak také další rostlinná vlákna, jako len, konopí, juta a vlákna rámie. Regenerovanými celulóзовými vlákny jsou například viskóзовá stříž a viskóзовé umělé hedvábí.

Materiály obsahující karboxamid skupiny jsou například syntetické a přírodní polyamidy a polyuretany, zejména ve formě vláken, například vlna a další živočišná vlákna, hedvábí, usně, polysmid-6,6, polyamid-6, polyamid-11 a polyamid-4.

Sloučeniny obecného vzorce I vyráběné postupem podle vynálezu se dají na uvedené substráty, zejména na uvedené vláknité materiály aplikovat a fixovat aplikačními technikami známými pro barviva, která jsou rozpustná ve vodě, zejména pro barviva rozpustná ve vodě a reaktivními vůči vláknům.

Tak se pomocí těchto barviv získá na celulóзовých vláknech vytahovacími postupy z dlouhé lázně za použití nejrůznějších prostředků vázajících kyseliny a popřípadě neutrálních solí, jako chloridu sodného nebo síranu sodného, velmi dobrých výtěžností barviva jakož i vynikající barevné skladby. Barvení se provádí výhodně ve vodné lázni při teplotách mezi 60 a 105 °C, popřípadě při teplotách až do 120 °C za tlaku a popřípadě v přítomnosti obvyklých barvířských pomocných přípravků. Může se přitom postupovat tak, že se materiál vnese do teplé lázně a tato lázeň se pozvolna zahřívá na požadovanou teplotu barvení a barvicí proces se dokončí při této teplotě. Neutrální soli, které urychlují vytahování barviva, se mohou do lázně přidávat popřípadě teprve také až po dosažení teploty, při které se provádí vlastní barvení.

Klocovací postupem se na celulóзовých vláknech dosahuje rovněž výtečných výtěžností barviva a velmi dobré barevné skladby, přičemž se fixace může provádět prodlevou při teplotě místnosti nebo za zvýšené teploty, například až do asi 60 °C, pečením nebo suchým teplem obvyklým způsobem.

Rovněž podle obvyklých tiskařských postupů pro celulóзовá vlákna, které se mohou provádět jednofázově například potiskováním tiskací pastou obsahující hydrogenuhličitán sodný nebo jiné činidlo vázající kyselinu a následujícím pečením při teplotách 100 až 103 °C nebo dvofázově, například potiskováním neutrální nebo slabě kyselou tiskařskou.

barvou a následující fixací vedením potištěného materiálu horkou alkalickou lázní obsahující elektrolyt nebo překlácováním potištěného materiálu pomocí alkalické klocovací lázně obsahující elektrolyt a následující prodlevou nebo pařením nebo působením suchého tepla na tento překlácovaný materiál, se získají barevně intenzivní tisky s dobrým stavem kontur a s jasným bílým fondem. Kvalita těchto tisků zůstává v důsledku měnících se podmínek fixace prakticky neovlivněna.

Při fixaci pomocí suchého tepla podle obvyklých termofixačních postupů se používá horkého vzduchu o teplotě 120 až 200 °C. Vedle obvyklé vodní páry o teplotě 101 až 103 °C lze používat také přehřáté páry a tlakové páry o teplotách až do 160 °C.

Činidly vázajícími kyselinu a činidly způsobujícími fixaci sloučeniny vzorce 1 na celulózu vláknů jsou například ve vodě rozpustné báze soli alkalických kovů a popř. kovů alkalických zemin s anorganickými nebo organickými kyselinami nebo sloučeninami, které za tepla uvolňují alkálii. Uvést nutno zejména hydroxidy alkalických kovů a soli alkalických kovů odvozené od slabých až středně silných anorganických nebo organických kyselin, přičemž ze sloučenin alkalických kovů lze uvést výhodně sloučeniny sodné a sloučeniny draselné. Takovými činidly vázajícími kyseliny jsou například hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitý sodný, hydrogenuhličitý sodný, uhličitý draselný, mravenčen sodný, kyselý fosforečen sodný, střední fosforečen sodný, natriumtrichloracetát, vodní sklo nebo fosforečen sodný.

Působením činidel vázajících kyselinu na sloučeniny podle vynálezu, popřípadě za účinku tepla, se sloučeniny podle vynálezu (barviva) chemicky vážou na celulózu vláknů; na těchto vláknitých materiálech se při použití barvářských a tiskařských postupů vyznačují velmi vysokou výtěžností fixace. Vybarvení na celulózových vlákních vykazují po obvyklém dodatečném působení vymáčkáním za účelem odstranění nefixovaných podílů barviva výtečné mokré stálosti a navíc se nefixované podíly barviva snadno dají vymýt vzhledem k jejich dobré rozpustnosti ve studené vodě.

Barvení polyeteranových a polyamidových vláken se provádí obvykle z kyselého prostředí. Tak lze například přidávat do barvicí lázně kyselinu octovou nebo/a síran amonný nebo kyselinu octovou a octan amonný nebo octan sodný, aby se dosáhlo žádané hodnoty pH. Aby se dosáhlo upotřebitelné rovnoměrnosti vybarvení, doporučuje se přidávat obvyklé pomocné egalizační prostředky, jako například prostředky na bázi reakčního produktu kyanurchloridu s trojnásobným molárním množstvím aminobenzensulfonové kyseliny nebo/a aminonafthalensulfonové kyseliny nebo na bázi reakčního produktu například steerylaminu a etylenoxidem.

Zpravidla se materiál určený k barvení zavádí při teplotě asi 40 °C do lázně, tam se nějaký čas udržuje v pohybu, barvicí lázeň se potom upraví na požadovanou slabě kyselou výhodně přidávkou kyseliny octové slabě kyselou hodnotu pH a vlastní barvení se provádí při teplotě mezi 60 a 98 °C. Barvení se může provádět také při teplotě varu nebo při teplotách až do 120 °C (za tlaku).

Vybarvení a tisky, kterých se dosahuje za použití sloučenin obecného vzorce 1 podle vynálezu, se vyznačují velmi jasnými odstíny. Zejména mají vybarvení a tisky na vláknitých materiálech z celulózy dobrou stálost na světle a velmi dobré mokré stálosti, jako stálost v prádle, stálost ve valše, stálost ve vodě, stálost v mořské vodě, stálost při přebarvování a stálost v potu, dále mají dobrou stálost plisování, stálost v žehlení a stálost v otěru.

Zvláštní význam má použití sloučenin obecného vzorce 1 podle vynálezu také pro barvení vlny za využití reaktivity vůči vláknům. Zejména se dá barvit také vlna s neplostivou úpravou nebo vlna s nepatrnou neplostivou úpravou (srov. například H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3. vydání (1972), str. 295 až 299, zejména

vlna upravená tzv. Hercosettovým postupem (str. 298); J. Soc. Dyers and Colourists 1972, 93 až 99, a 1975, 33 až 44) s velmi dobrými stálostmi.

Způsob barvení vlny se přitom provádí obvyklým a známým způsobem barvení tím, že se sloučenina obecného vzorce 1 reaktivní vůči vláknům aplikuje výhodně nejprve z kyselé barvicí lázně o hodnotě pH od asi 3,5 do 5,5 ze kontroly pH vytahovacím postupem a na konci doby barvení se hodnota pH posune do neutrálního a popřípadě slabě alkalického rozsehu až do hodnoty pH 8,5, aby se zejména při požadovaném dosažení vysokých sytostí barvy dosáhlo úplné reaktivní vazby mezi tímto barvivem vzorce 1 a vláknem. Současně se nereaktivně vázaný podíl barviva uvolní.

Zde popsaný způsob platí také pro barvení vláknitých materiálů z jiných přírodních polyamidů nebo ze syntetických polyamidů a polyuretanů. Barvení se provádí při teplotách od 60 do 100 °C, může se však provádět také v uzavřených zařízeních pro barvení při teplotách až do 106 °C. Vzhledem k tomu, že rozpustnost sloučenin obecného vzorce 1 ve vodě je velmi dobrá, dají se tyto sloučeniny používat také s výhodou při obvyklých kontinuálních způsobech barvení. Sytost vybarvení dosahovaná za použití sloučenin obecného vzorce 1 podle vynálezu je velmi vysoká.

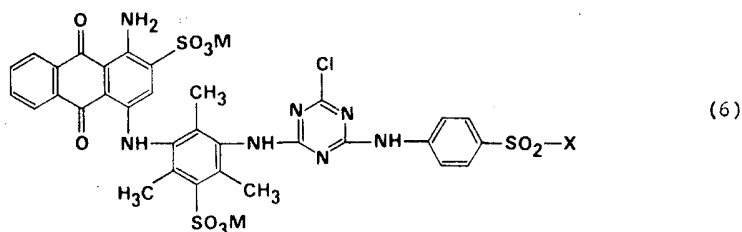
Uvedené sloučeniny poskytují na vláknitých materiálech, zejména při reaktivním barvení vlny, velmi jasné, červenavě modré odstíny. Při použití teplot 100 až 106 °C při barvení lze zjistit vysoký stupeň vyčerpání lázně.

U vybarvení dosahovaných pomocí sloučenin obecného vzorce 1 podle vynálezu lze upustit od jinak obvyklého dodatečného působení amoniaku na vybarvené zboží. Ve srovnání se strukturně podobnými, známými barvivy vykazují barviva podle vynálezu překvapivým způsobem velmi dobrou barevnou skladbu, přičemž se dosahuje brilantních odstínů i v sytých tónech.

Kromě toho vykazují velmi dobrou schopnost kombinace s dalšími barvivy vlny reaktivními vůči vláknům, která umožňuje překvapivě rovnoměrné vybarvování vláken. Rovněž tak lze pomocí sloučenin podle vynálezu rovnoměrně vybarvovat materiál z vlněných vláken různé provenience. Ke zlepšení egality lze popřípadě přidávat pomocná egalizační činidla, jako například N-metyltaurin.

Ze použití obvyklých barvířských pomocných prostředků, které mají afinitu vůči vláknům, skýtají sloučeniny podle vynálezu rovnoměrné vybarvení také na vlně s neplstivou úpravou nebo se slabou neplstivou úpravou. U světlých až středních barevných odstínů je možno dosáhnout i bez dodatečného působení amoniakem velmi dobré úrovně stálostí za mokra, přičemž se však popřípadě výhodně může používat dodatečného působení amoniakem. Vedle vysoké stálosti těchto vybarvení vlny na světle nutno uvést ještě jakožto velmi dobré mokré stálosti zejména výtečnou stálost v potu za alkalických podmínek a velmi dobrou stálost v prádle při 60 °C, a to i u vybarvení s vysokými intenzitami barevných odstínů.

Ze sloučenin podle vynálezu nutno zvlášť zdůraznit zejména sloučeniny obecného vzorce 6



v němž

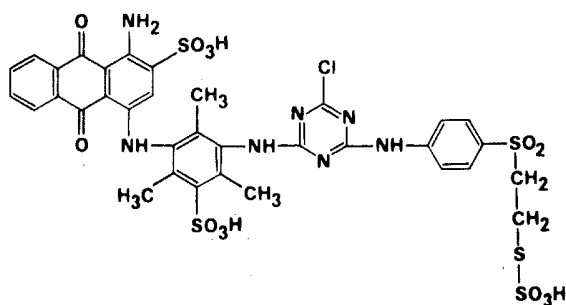
X znamená vinylovou skupinu, beta-tiosulfatoetylovou skupinu nebo beta-sulfatoetylovou skupinu a

M má shora uvedený význam a výhodně znamená sodík nebo draslík.

Následující příklady slouží k objasnění vynálezu. Díly jsou míněny díly hmotnostní, údaje % se vztahují na procenta hmotnostní, pokud není uvedeno jinak. Díly hmotnostní jsou ku dílům objemovým v poměru jako kg : litru.

P ř í k l a d 1

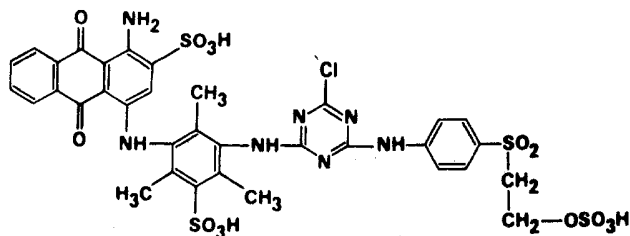
Roztok 53,1 dílu 1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-trimetyl-5'-sulfofenylamino)entra-
chinon-2-sulfonové kyseliny v asi 420 dílech vody o hodnotě pH 7,5 až 8,0 se nechá
přikapat k suspenzi 19 dílů kyanurchloridu ve 150 dílech ledové vody. Teplota reakční
směsi se chlazením udržuje na 0 až 5 °C a hodnota pH se současně přikapáváním roztoku
uhlíčitanu sodného udržuje na 6 až 7. Při této teplotě a při této hodnotě pH se reakční
směs míchá ještě 2 hodiny až je kondenzace ukončena. K reakční směsi se potom přidá
neutrální roztok 32 dílů 4-beta-tiosulfatoethylsulfonylanilinu v asi 150 dílech vody.
Reakční směs se potom zahřeje na 60 °C a při této teplotě se míchá 2 hodiny, přičemž se
hodnota pH přikapáváním vodného roztoku uhlíčitanu sodného udržuje na 6,5 až 7,0. Potom
se přilije 5 dílů středního fosforečnanu sodného a syntetizovaná sloučenina se izoluje
sušením za rozprašování. Získá se asi 142 dílů černomodrého prášku obsahujícího elektro-
lyt, který obsahuje sodnou sůl sloučeniny vzorce



Tato entrachinonová sloučenina se hodí vynikajícím způsobem jako barvivo. Může se
aplikovat a fixovat na vláknité materiály zmíněné v popisu pomocí aplikačních a fixačních
metod pro barviva reaktivní vůči vláknům, která jsou obvyklá v technice. V důsledku
jejich vysoce reaktivních vlastností vůči vláknu se dosahuje jasných, modrých vybarvení
a tisků s červenavými odstíny, například na bavlně, které jsou velmi dobře stálé na
světle a v prádle.

P ř í k l a d 2

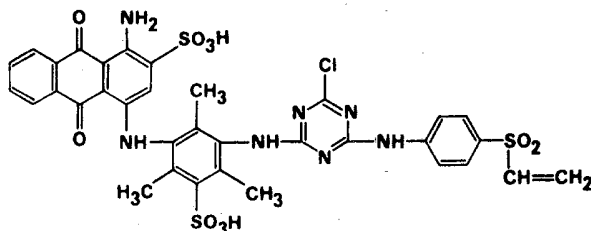
Postupuje se jako je popsáno v příkladu 1, avšak ve druhém kondenzačním stupni se
místo 4-beta-tiosulfatoethylsulfonylanilinu použije 30 dílů 4-beta-sulfatoethylsulfonyla-
nilinu. Po ukončení reakce se reakční roztok ochladí na teplotu místnosti a syntetizovaná
sloučenina se vysráží 80 díly chloridu draselného, odfiltruje se, promyje se 20% vodným
roztokem chloridu draselného a vysuší se za sníženého tlaku při 60 °C a poté se rozemele.
Získá se asi 151 dílů černomodrého prášku obsahujícího elektrolyt, který obsahuje sodno-
draselnou sůl sloučeniny vzorce



Tato anthrachinonová sloučenina se vynikajícím způsobem hodí jako barvivo a poskytuje například z vodně-alkalické popřípadě ze slabě kyselé lázně pomocí obvyklých vytahovacích a klocovacích postupů nebo jako tiskařské barvivo modré vybarvení a tisky s červenými odstíny na bavlně a vlně s velmi dobrými mokřými stálostmi.

Příklad 3

Postupuje se jako je popsáno v příkladu 1, avšak ve druhém kondenzačním stupni se místo 4-beta-tiosulfatoethylsulfonylenilinu použije 19 dílů 4-vinylsulfonylenilinu. Zpracování se provádí analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 1 a získá se 131 dílů barvivového prášku, který obsahuje sodnou sůl sloučeniny vzorce



Toto barvivo skýtá na vlně a bavlně pomocí barvicích a tiskařských postupů obvyklých pro barvive reaktivní vůči vláknům červenavě modré odstíny s velmi dobrými mokřými stálostmi.

Aplikační příklad 1

15 dílů sloučeniny podle vynálezu z příkladu 1 se spolu s 50 díly močoviny rozpustí ve 200 dílech horké vody. K tomuto roztoku se za míchání přidá 400 dílů zahušťky sestávající z 40 dílů elginátu sodného a 960 dílů vody, jakož i 20 dílů hydrogenuhličitanu sodného. Potom se směs s vodou a zahušťkou doplní na 1 000 dílů. Pomocí této tiskací pasty se potiskuje bavlněná tkanina, která se po vysušení po dobu 5 minut podrobí působení páry při teplotě 101 až 103 °C a potom se vymáchá ve studené a potom v horké vodě, vypere se v roztoku mýdla za varu, potom se znovu vymáchá a vysuší se. Získá se červenavě modrý tisk s velmi dobrými mokřými stálostmi.

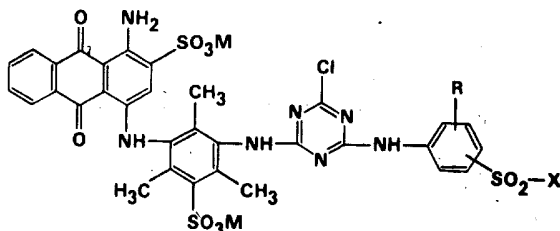
Aplikační příklad 2

100 dílů vlněného česance se obvyklým způsobem předpere a poté se vloží do vodné barvicí lázně (3 000 dílů) teplé 40 °C, přičemž tato lázeň obsahuje 1 díl pomocného prostředku vyrobeného oxetylací mastného aminu obsahujícího 12 až 14 atomů uhlíku s 5 mol etylenoxidu, jakož i 2 díly octanu smonného. Pomocí octové kyseliny se hodnota pH upraví na 4,8 až 5. V této lázni se na substrát působí 5 minut. Potom se přidá 1,5 dílu sloučeniny podle vynálezu z příkladu 3 rozpuštěné v malém množství vody. Lázeň se během 30 minut zahřeje na teplotu varu a zboží se barví 60 minut při této teplotě. Potom se takto vybarvený vlněný česavec vymáchá ve vodě, dále pak ve vodě obsahující příměs kyseliny, potom se znovu vymáchá a vysuší se. Získá se vybarvení s jasnými intenzivními modrými odstíny s červenavým tónem s velmi dobrými stálostmi na světle a s dobrými mokřými

stálostí a s bezvadnou stejnoměrností.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby nových derivátů antrachinonu obecného vzorce 1



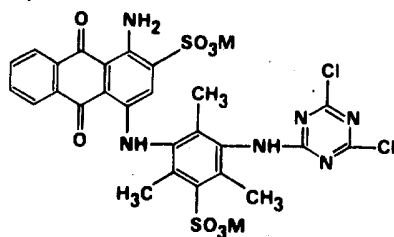
v němž

M znamená atom vodíku nebo ekvivalent kovu,

R znamená atom vodíku, metylovou skupinu, etylovou skupinu, metoxyskupinu, etoxy-
skupinu nebo karboxyskupinu nebo atom halogenu a

X znamená vinylovou skupinu, beta-sulfatoetylovou skupinu, beta-tiosulfatoetylovou
skupinu nebo beta-chloretylovou skupinu,

vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce 3

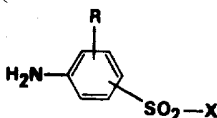


(3)

v němž

M má význam uvedený shora,

nechávac reagovat s aminosloučeninou obecného vzorce 4



(4)

v němž

R a X mají shora uvedený význam.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecného vzorce 3 a 4, za vzniku sloučenin obecného vzorce 1, v němž R znamená atom vodíku, X znamená vinylovou skupinu nebo beta-trisulfatoetylovou skupinu nebo beta-sulfatoetylovou skupinu, skupinu vzorce $-SO_2-X$ je v p-poloze k aminoskupině vázána na benzenový kruh a M má význam uvedený v bodě 1.