

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 105913

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.01.78 (P. 204015)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.78

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1982

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
w Warszawie (Rzeczpospolita Ludowa)

Int. Cl². C09B 1/28

Int. Cl³. C09B 1/28

Twórca wynalazku: Witold Kaczmarek

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników,
Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania barwników antrachinonowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania barwników pochodnych 1,4-dwuaminoantrachinonu o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza łańcuch alifatyczny, prosty lub rozgałęziony, zawierający od 9 do 12 atomów węgla, R_2 oznacza atom wodoru lub grupę sulfonową, a X oznacza atom wodoru lub grupę alkilową albo cykloalkilową, bądź resztę o ogólnym wzorze 2, w którym symbole R_3 , R_4 , R_5 , R_6 i R_7 oznaczają atomy wodoru, chloru lub bromu albo grupy metylową, etylową, metoksyłową, etoksyłową, hydroksylową bądź N-alkilową ewentualnie sulfonową, przydatnych do barwienia włókien proteinowych, poliamidowych, poliestrowych, ich mieszanek oraz skóry.

Znane barwniki pochodne 1,4-dwuaminoantrachinonu otrzymuje się na drodze stapiania – wobec wodorotlenków metali alkalicznych – pochodnych 1-amino-2-sulfo-4-aminoantrachinonu podstawionych w położeniu 4 rodnikami alkilowymi lub aryłowymi, z p-alkilofenolami lub alkoholami, używanymi w dużym nadmiarze w stosunku do pochodnej antrachinonu, przy czym pochodne antrachinonu stosuje się w postaci soli sodowych lub potasowych.

Inny znany sposób otrzymywania barwników antrachinonowych polega na stapianiu pochodnych 1-amino-2-bromo-4-(alkilofenyloamino)-antrachinonu z fenolami lub p-alkilofenolami albo alkanolami wobec wodorotlenków metali alkalicznych.

Wspólną cechą wyżej podanych metod otrzymywania barwników antrachinonowych jest stosowanie p-alkilofenoli, w których grupy alkilowe są w postaci łańcuchów prostych lub rozgałęzionych i zawierają od 4 do 8 atomów węgla.

Sposobem według wynalazku pochodne 1,4-dwuaminoantrachinonu zawierające w położeniu 2 atom chloru, bromu lub grupę sulfonową oraz w położeniu 4 grupę aminową, ewentualnie podstawioną grupą alkilową lub cykloalkilową bądź resztą o ogólnym wzorze 2, w którym symbole R_3 , R_4 , R_5 , R_6 i R_7 oznaczają atomy wodoru, chloru lub bromu albo grup: metylową, etylową, metoksyłową, etoksyłową, hydroksylową, N-alkilową bądź sulfonową, poddaje się stapianiu z mieszaniną p-alkilofenoli składającą się co najmniej w 75% z p-alkilofe-

noli, w których grupy alkilowe są w postaci łańcuchów prostych lub rozgałęzionych i zawierają od 9 do 12 atomów węgla, przy czym stapianie prowadzi się w środowisku wodorotlenków metali alkalicznych, zwłaszcza korzystnie wobec wodorotlenku sodu, przy nadmiarze od 3 do 5 moli p-alkilofenoli na 1 mol uprzednio określonych pochodnych 1,4-dwuaminoantrachinonu. Otrzymuje się zawieszinowe błękity i fioletry antrachinonowe o różnych odcieniach i o wysokich odpornościach na światło i czynniki mokre.

Otrzymane sposobem według wynalazku barwniki zawieszinowe bądź jako jednorodne, bądź w mieszaninach z innymi barwnikami zawieszinowymi barwią włókna poliestrowe w dowolnym stadium przerobu na drodze wyczerpywania z kąpeli jak również mogą być stosowane do barwienia w masie w trakcie formowania polimeru.

Z otrzymanych sposobem według wynalazku fioletrów i błękitów zawieszinowych, przez poddanie ich sulfonowaniu w znany sposób uzyskuje się błękity i fioletry kwasowe o różnych odcieniach, charakteryzujące się wysokimi odpornościami na czynniki mokre i światło. Barwniki te – bądź jako jednorodne, bądź w mieszaninach z innymi barwnikami kwasowymi zawierającymi co najmniej jedną grupę sulfonową – barwią na drodze wyczerpywania z kwaśnej kąpeli włókna proteinowe i poliamidowe ewentualnie włókna mieszane w dowolnym stadium przerobu, oraz barwią również skórę.

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

Przykład I. Do mieszaniny składającej się z 2,5 części p-nonylofenolu i 0,5 części p-tert-butylofenolu, podgrzanej do temperatury 150°, dodaje się 0,4 części wodorotlenku sodu, a następnie 1 część kwasu 1-amino-4-(2',4',6'-trójmetylofenyloamino)-antrachinono-2-sulfonowego, po czym całość ogrzewa się – ciągle mieszając do temperatury 230° i utrzymuje w tych warunkach w ciągu 1,5 godziny. Uzyskaną masę stopową chłodzi się do 120° i wprowadza do 10 części etanolu w taki sposób, aby temperatura powstającej zawiesziny etanolowej nie przekroczyła 50°. Następnie zawieszinę etanolową wygrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny, po czym dodaje się 2 części wody i nadal utrzymuje całą masę w stanie wrzenia przez dalsze 2 godziny. Po zakończeniu wygrzewania całość schładza się do temperatury 20°, filtruje, a otrzymany osad przemywa trzykrotnie 1 częścią etanolu, a następnie 2 częściami wody o temperaturze 60° i suszy, otrzymując 0,8 części zawieszinowego fioletru.

Przykład II. Do mieszaniny składającej się z 1,5 części p-nonylofenolu, 0,9 części p-dodecylofenolu, 0,2 części p-izooktylofenolu i 0,4 części p-krezolu, podgrzanej do temperatury 150°, dodaje się 0,2 części wodorotlenku sodu oraz 1 część 1-amino-2-bromo-4-(2',4',6'-trójmetylofenyloamino)-antrachinonu, po czym całość ogrzewa się do temperatury 200°C i ciągle mieszając utrzymuje w tych warunkach przez 2 godziny. Otrzymaną masę stopową studzi się do temperatury 120° i wprowadza do 10 części etanolu w taki sposób, aby temperatura powstającej zawiesziny etanolowej nie przekroczyła 50°. Następnie uzyskaną zawieszinę etanolową wygrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny, w temperaturze wrzenia, dodaje do niej 3 części wody i wygrzewa przez dalsze 2 godziny w temperaturze wrzenia, po czym całość schładza się do temperatury 20°, filtruje a otrzymany osad poddaje się trzykrotnemu przemywaniu – każdorazowo 1 częścią 50% alkoholu etylowego, a następnie osad przemywa się 2 częściami wody o temperaturze 60° i suszy, otrzymując 0,9 części zawieszinowego fioletru.

Przykład III. Do 3,0 części p-dodecylofenolu podgrzanego do temperatury 150° dodaje się 0,56 części wodorotlenku potasu, a następnie 0,95 części 1-amino-2-chloro-4-(2',4',6'-trójmetylofenyloamino)-antrachinonu, po czym postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, otrzymując 0,7 części zawieszinowego fioletru.

Przykład IV. Do mieszaniny składającej się z 1,1 części p-nonylofenolu, 1,4 części p-dodecylofenolu, 0,1 części p-krezolu, 0,25 części p-tert-butylofenolu i 0,15 części p-izooktylofenolu, podgrzanej do temperatury 150°, dodaje się 0,4 części wodorotlenku sodu oraz 1 część kwasu 1-amino-4-(2',4',6'-trójmetylofenyloamino)-antrachinono-2-sulfonowego, po czym postępując sposobem opisanym w przykładzie I otrzymuje się 0,8 części fioletru zawieszinowego.

Przykład V. Do 3 części p-nonylofenolu, podgrzanego do temperatury 150°, dodaje się 0,2 części wodorotlenku sodu oraz 1 część 1-amino-2-bromo-4-(2',4',6'-trójmetylofenyloamino)-antrachinonu, po czym postępuje się sposobem opisanym w przykładzie II, otrzymując 0,86 części zawieszinowego fioletru.

Przykład VI. Do 3 części p-nonylofenolu podgrzanego do temperatury 150° dodaje się 0,4 części wodorotlenku sodu, a następnie 1 część kwasu 1-amino-4-etyloaminoantrachinono-2-sulfonowego, po czym postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, otrzymując 0,82 części fioletru zawieszinowego.

Przykład VII. Do 3 części p-dodecylofenolu podgrzanego do temperatury 150° dodaje się 0,2 części wodorotlenku sodu, a następnie 1 część kwasu 1-amino-4-cykloheksyloaminoantrachinono-2-sulfonowego, po czym postępując sposobem opisanym w przykładzie II otrzymuje się 0,87 części fioletru zawieszinowego.

Sposobami opisanymi w przykładach I i II otrzymuje się szereg barwników zawieszinowych przedstawionych w przykładach VIII–XX, a zamieszczonych w tabeli 1.

Tabela 1

Znaczenie podstawników w związku o wzorze ogólnym 2								
Przykład	R ₁	R ₂	X oznacza resztę o wzorze ogólnym 2 w których symbole mają określone niżej znaczenie					Barwa
			R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	
VIII	HC_6H_4	OH	H	H	H	H	H	błękitny fiolet
IX	"	"	CH_3	"	"	"	CH_3	fiolet
X	C_{12}H_2	"	"	"	CH_3	"	H	błękitny fiolet
XI	"	"	"	"	Cl	"	"	fiolet
XII	"	"	H	CH_3	H	"	OCH_3	błękitny fiolet
XIII	"	"	"	H	"	"	C_2H_5	błękitny fiolet
XIV	C_6H_4	"	"	OC_2H_5	"	"	OC_2H_5	błękitny fiolet
XV	"	"	Cl	H	"	Cl	H	fiolet
XVI	"	"	H	Br	"	H	"	"
XVII	"	"	"	H	OH	"	"	błękit
XVIII	"	"	"	NHCH_3	H	"	"	błękit
XIX	"	"	"	H	$\text{N/C}_2\text{H}_5/2$	"	"	"
XX	"	"	"	$\text{N/C}_2\text{H}_5/2$	H	"	"	"

Przykład XXI. 1 Część fioletu zawiesinowego otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I rozpuszcza się w 10 częściach bezwodnego kwasu siarkowego w temperaturze 15°, a następnie całość miesza się w tej temperaturze przez 1 godzinę, po czym dodaje się 3 części 25% oleum. Otrzymaną masę posulfonacyjną wylewa się na mieszaninę składającą się z 20 części wody i 20 części lodu, celem utrzymania temperatury w granicach 35–38°, a następnie całość miesza się w ciągu 1 godziny i filtruje. Otrzymany osad przemywa się dwa lub więcej razy, każdorazowo 10 częściami wody o temperaturze 85°, aż do uzyskania odcieku o fioletowej barwie. Uzyskana pasta odpowiada 0,9 częściom barwnika kwasowego w postaci wolnego kwasu.

Przykład XXII. 2 części fioletu zawiesinowego otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie VI rozpuszcza się w 10 częściach bezwodnego kwasu siarkowego w temperaturze 15°, całość miesza się w tej temperaturze w ciągu 1 godziny, dodaje się 3 części 25% oleum i postępując sposobem opisanym w przykładzie XXI otrzymuje się pastę odpowiadającą 1,5 częściom barwnika kwasowego w postaci wolnego kwasu.

Przykład XXIII. 2 części fioletu zawiesinowego otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie VII rozpuszcza się w 10 częściach bezwodnego kwasu siarkowego w temperaturze 15°, po czym całość miesza się w tej temperaturze w ciągu 1 godziny, a następnie dodaje 3 części 25% oleum i postępując sposobem opisanym w przykładzie XXI otrzymuje się pastę odpowiadającą 1,8 częściom barwnika kwasowego w postaci wolnego kwasu.

Przykład XXIV. 2,2 Części fioletu zawiesinowego otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie II rozpuszcza się w 10 częściach bezwodnego kwasu siarkowego w temperaturze 15°, po czym całość miesza się w ciągu 1 godziny, a następnie dodaje się 3 części 25% oleum i postępuje sposobem opisanym w przykładzie XXI, otrzymując pastę odpowiadającą 1,8 części barwnika kwasowego w postaci wolnego kwasu.

Przykład XXV. 2,3 Części fioletu zawiesinowego otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie IV rozpuszcza się w 10 częściach bezwodnego kwasu siarkowego w temperaturze 15°, po czym całość miesza się w tej temperaturze w ciągu 1 godziny, a następnie dodaje się 3 części 25% oleum i postępując sposobem opisanym w przykładzie XXI otrzymuje się pastę odpowiadającą 1,9 części barwnika kwasowego w postaci wolnego kwasu.

Sposobem podanym w przykładzie XXI otrzymuje się na drodze sulfonowania barwników zawiesinowych uzyskanych w przykładach III, V i VIII–XX szereg barwników kwasowych przedstawionych w przykładach XXVI–XL, zamieszczonych w tabeli 2.

Tabela 2

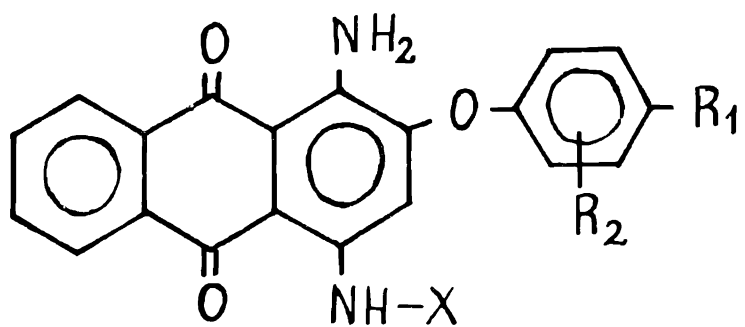
Znaczenie podstawników w związku o ogólnym wzorze 1								
Przykład	R ₁	R ₂	X oznacza resztę o wzorze ogólnym 2, w którym symbole mają niżej określone znaczenie					Barwa
			R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	
XXVI	C ₆ H ₅	OSO ₂ H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	fiolet
XXVII	C ₁₂ H ₂₅	"	"	"	"	"	"	"
XXVIII	C ₆ H ₅	"	H	"	OSO ₂ H	"	H	błękitny fiolet
XXIX	"	"	CH ₃	"	"	"	CH ₃	fiolet
XXX	C ₁₂ H ₂₅	"	"	"	CH ₃	OSO ₂ H	H	błękitny fiolet
XXXI	"	"	"	"	Cl	"	"	fiolet
XXXII	"	"	H	CH ₃	OSO ₂ H	H	OCH ₃	błękitny fiolet
XXXIII	"	"	"	H	"	"	C ₂ H ₅	błękitny fiolet
XXXIV	C ₆ H ₅	"	"	OC ₂ H ₅	"	"	OC ₂ H ₅	"
XXXV	"	"	Cl	H	H	Cl	H	fiolet
XXXVI	"	"	H	Br	"	H	"	"
XXXVII	"	"	"	OSO ₂ H	OH	"	"	błękit
XXXVIII	"	"	H	NCH ₃	OSO ₂ H	"	"	"
XXXIX	"	"	"	OSO ₂ H	N/C ₂ H ₅ /2	"	"	"
XL	"	"	"	N/C ₂ H ₅ /2	OSO ₂ H	"	"	"

Zastrzeżenia patentowe

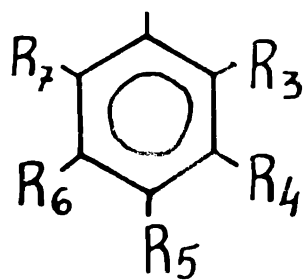
1. Sposób otrzymywania barwników antrachinonowych o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza łańcuch alifatyczny zawierający od 9 do 12 atomów węgla, R₂ oznacza atom wodoru lub grupę sulfonową, a X oznacza atom wodoru albo grupę alkilową lub cykloalkilową ewentualnie resztę o ogólnym wzorze 2, w którym symbole R₃, R₄, R₅, R₆, i R₇ oznaczają atomy wodoru, chloru lub bromu albo grupy metylową, etylową, metoksylową, etoksylową, hydroksylową lub N-alkilową ewentualnie sulfonową, polegający na stapianiu pochodnych 1,4-dwuaminoantrachinonu zawierających w położeniu 2 atom chloru lub bromu albo grupę sulfonową oraz w położeniu 4 grupę aminową, ewentualnie podstawioną grupą alkilową lub cykloalkilową albo resztą o wyżej opisanym wzorze ogólnym 2, z p-alkilofenolami w środowisku wodorotlenków metali alkalicznych, z n a m i e n n y t y m, że jako p-alkilofenole stosuje się mieszaninę p-alkilofenoli składającą się co najmniej w 75% z p-alkilofenoli, w których rozgałęziony lub prosty łańcuch alifatyczny zawiera od 9 do 12 atomów węgla.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stapianie prowadzi się w środowisku wodorotlenku sodu.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się od 3 do 5 moli p-alkilofenoli na 1 mol pochodnej 1,4-dwuaminoantrachinonu.



wzór 1



wzór 2