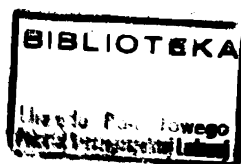




0096 1/34



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44432

Kl. 22 ~~h, 2/05~~ ^{a, 1/34}

Mgr inż. Marian Słoń

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania trwałych barwników zwłaszcza do tworzyw sztucznych i wełny

Patent trwa od dnia 28 marca 1959 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania trwałych barwników antrachinowych, zwłaszcza do tworzyw sztucznych i wełny.

W związku z wielkim rozwojem produkcji tworzyw sztucznych wzrasta nieustannie zapotrzebowanie na pigmenty i barwniki do tworzyw sztucznych. Asortyment barwników i pigmentów nadających się do tego celu jest stosunkowo szczupły ze względu na wysokie wymagania jakie tu stawia się odnośnie rozpuszczalności, odporności na wysokie temperatury, utlenienie itp. oraz intensywność i czystość barwy.

Stwierdzono, że można otrzymać szereg barwników w kolorze pomarańczowym, czerwonym, granatowym, fioletowym i czarnym, rozpuszczalnych w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych i żywicach, odznaczających się dużą odpornością na działanie wysokich temperatur i środków utleniających, jeśli do ich wytwarzania stosuje się 2-etylo-antrachinon, który w zależności od pożądanego barwnika podaje się jednemu, dwum lub kolejno wszyst-

kim następującym procesom, a mianowicie: procesowi aminowania, chlorowania i kondensacji z aminami aromatycznymi. W zależności od procesu otrzymuje się różne barwniki np. przez aminowanie otrzymuje się barwniki koloru pomarańczowego, przez aminowanie oraz chlorowanie — barwniki koloru czerwono-pomarańczowego oraz czerwonego, zaś przez kondensację związków aminochlorowcowych z aminami aromatycznymi — barwniki koloru granatowego, fioletowego i czarnego. Od zastosowanej aminy zależy kolor barwnika, przy czym ogólną zasadą jest, że przy stosowaniu procesu kondensacji amin o zwiększającym się ciężarze cząsteczkowym otrzymuje się barwniki o coraz bardziej pogłębiającej się barwie.

Sulfonowanie tych produktów kondensacji prowadzi do uzyskania barwników rozpuszczalnych w wodzie, ciągnących bezpośrednio na wełnę. Sulfonowanie w obecności kwasu boro-owego prowadzi do uzyskania bardziej zielonych odcieni.

Aminowe pochodne 2-etyloantrachinonu moż-

na wytwarzać jednym ze znanych sposobów np. przez nitrowanie i redukcję. W tym ostatnim przypadku 2-etyloanthrachinon nitruje się w roztworze monohydratu azotanem potasowym lub bezwodnym kwasem azotowym w temperaturze 0°–5°C, a otrzymany 1-nitro-2-etyloanthrachinon po usunięciu ubocznie powstających związków wielonitrowych przez gotowanie w roztworze siarczynu sodowego, redukuje się wodnym roztworem siarczku sodowego w temperaturze wrzenia. Surowy 1-amino-2-etyloanthrachinon oczyszcza się przez krystalizację z toluenu. Przez prowadzenie reakcji nitrowania powyżej 5°C z nadmiarem kwasu azotowego otrzymuje się dwunitrowe pochodne a przez ich redukcję pochodne dwuaminowe. Aminowe pochodne 2-etyloanthrachinonu mają barwę pomarańczową, przy czym pochodne jednoaminowe mają barwę jaśniejszą od pochodnych dwuaminowych.

Chlorowanie lub bromowanie pochodnych aminowych prowadzi do pogłębienia barwy związku. Związki te mają barwę czerwoną. Proces chlorowania np. 1-amino-2-etyloanthrachinonu prowadzi się za pomocą chlorku siarczyny w roztworze nitrobenzenu, czterochlorku węgla lub eteru w temperaturze od 15–50°C. W tych warunkach chlor wchodzi tylko do pierścienia, nie naruszając łańcucha bocznego. Chlorowanie nadmiarem chlorku siarczyny prowadzi do uzyskania dwuchloropochodnych 1-amino-2-etyloanthrachinonu.

Proces kondensacji chlorowco- pochodnych amino-2-etyloanthrachinonu z aminami aromatycznymi prowadzi do tworzenia się barwników granatowo - fioletowych i czarnych.

Jedno i dwuchloropochodne 1-amino-2-etyloanthrachinonu kondensuje się z aminami aromatycznymi w obecności środka wiążącego chlorowcowodór np. bezwodnego octanu sodowego i soli miedziowych jako katalizatora. Wprowadzenie do pierścienia anthrachinonowego jednej cząsteczki aminy daje barwniki granatowo - fioletowe, zaś dwóch cząsteczek barwniki czarne.

Przez sulfonowanie produktów kondensacji uzyskuje się barwniki rozpuszczalne w wodzie, ciągnące bezpośrednio na wełnę. Sulfonowanie prowadzi się 20%-owym oleum w temperaturze poniżej 100°C.

Sulfonozwiązek wysala się roztworem chlorku sodowego, a następnie za pomocą ługu sodowego przeprowadza się w sól sodową.

Niżej podane przykłady objaśniają bliżej wyznalezek, jednak co jest samo przez się zrozumiałe nie ograniczają go.

Przykład I. 236 części wagowych 2-etyloanthrachinonu rozpuszcza się w 2100 cz. H_2SO_4 (66 Bè), studzi mieszaniną oziębiającą do 0°C i przy ciągłym mieszaniu dodaje się porcjami 115 części wagowych azotanu potasowego, uważając, aby temperatura nie wzrosła powyżej 5°C. Po dodaniu całej ilości azotanu potasowego miesza się jeszcze przez 12 godzin i następnie produkt reakcji wylewa na 1000 części lodu. Wydzielone kryształy odsąca się na naczyniu przemywa wodą do reakcji obojętnej. Po przemyciu produkt przenosi się do roztworu 250 części wagowych siarczynu sodowego w 2500 częściach wody i ogrzewa się w temperaturze wrzenia w ciągu 5 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie odsąca się kryształy od roztworu sulfozwiązków i przemywa je gorącą wodą aż do zniknięcia barwy przesączu. Wilgotny jeszcze nitrozwiązek redukuje się przez ogrzewanie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w roztworze 450 części wagowych krystalicznego siarczku sodowego w 4500 częściach wody. Otrzymany 1-amino-2-etyloanthrachinon odsąca się na gorąco i przemywa gorącą wodą. Oczyszcza się go przez krystalizację z toluenu. Po krystalizacji uzyskuje się barwnik w postaci drobnych jaskrawo, pomarańczowo-czerwonych kryształów.

Przykład II. 220 części wagowych 1-amino-2-etyloanthrachinonu rozpuszcza się w 600 częściach wagowych nitrobenzenu i dodaje 150 części wagowych chlorku siarczyny w 200 częściach wagowych nitrobenzenu. Chlorowanie prowadzi się przy ciągłym mieszaniu, uważając aby temperatura nie przekroczyła 50°C. Koniec reakcji poznaje się po ustaniu wywiązywania się chlorowodoru. 1-amino-2-etylo-4-chloroanthrachinon ma wygląd czerwonego proszku o brunatnym odcieniu. Można go oczyścić przez krystalizację z toluenu. Po oczyszczeniu ma barwę ceglasto-czerwoną.

Przykład III. 255 części wagowych 1-amino-2-etylo-4-chloroanthrachinonu wprowadza się do stopionego roztworu 90 części wagowych bezwodnego octanu sodowego i 570 części wagowych p-toluidyny w temperaturze 150–160° i dodaje się 1,5 części wagowych siarczku miedziowego. Kondensację prowadzi się aż do zniknięcia chloropochodnej, co trwa około 5–8 godzin

(test — analiza chromatograficzna). Stop prze-
mywa się kilkakrotnie rozcieńczonym gorącym
kwasem solnym przy mieszaniu, dekantując
następnie roztwór znad cięższego stopu. Na-
stępnie chłodzi się go i odsącza na nuczyci. Osad
suszy się w temperaturze 90–100°C. Otrzymany
1-amino-2-etylo-4-p-toluidyno-antrachinon jest
barwnikiem o intensywnej fioletowo-granato-
wej barwie, rozpuszczalnym łatwo w rozpusz-
czalnikach organicznych i żywicach i nie roz-
puszczalnym w wodzie. Przez kondensację w
podobny sposób dwuchlorozwiązku z dwoma
cząstkami p-toluidyny uzyskuje się barwnik
czarny.

Przykład IV. 325 części wagowych pro-
duktu kondensacji 1-amino-2-etylo-4-chloro-an-
trachinonu z p-toluidyną rozpuszcza się w tem-
peraturze 60–70° w 1450 częściach oleum
20%-owego i miesza aż do rozpuszczenia się go
w wodzie. Roztwór wylewa się do 8300 części
5%-owego chlorku sodowego, przesącza i osad
roztwarza ponownie w 8300 częściach 4%-owe-
go chlorku sodowego i przesącza. Osad roztwa-
rza się teraz w 1650 częściach 12%-owego chlor-
ku sodowego i dodaje ługu sodowego i węglanu
sodowego do reakcji alkalicznej. Po odsączeniu
osad przeżywa się 3%-owym roztworem chlor-
ku sodowego i suszy w temperaturze 100°C.
Otrzymany barwnik barwi wełnę bezpośrednio
na ciemny czerwony granat. Sulfonowanie
w ostrzejszych warunkach i silniejszym oleum
pozwala na wprowadzenie grupy sulfonowej
nie tylko do pierścienia toluidyny, ale również
do pierścienia antrachinonowego. Dwusulfopo-
chodne mają odcień bardziej czerwony. Sulfo-
nowanie w obecności kwasu borowego pozwala
osiągnąć odcienie przesunięte bardziej w kie-
runku zieleni.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania trwałych barwników,
zwłaszcza do tworzyw sztucznych i wełny,
znamienny tym, że stosuje się 2-etyloantra-
chinon, który w zależności od pożądanego
barwnika poddaje się reakcji aminowania
i chlorowcowania, przy czym produkty re-
akcji stosuje się jako takie albo też produkt
chlorowcowania kondensuje się z aminami
aromatycznymi i ewentualnie sulfonuje, a
następnie przeprowadza w sól sodową.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że
aminowanie prowadzi przez nitrowanie bez-
wodną mieszkanką nitrującą lub azotanem
potasowym w temperaturach poniżej 5°C,
po czym nitropochodną redukuje się wod-
nym roztworem siarczku sodowego w tem-
peraturze wrzenia.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że
chlorowcowanie aminowych pochodnych
2-etyloantrachinonu prowadzi za pomocą
chlorku siarczku albo bromu.
4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tym,
że chlorowanie chlorkiem siarczku prowadzi
się w obecności rozpuszczalników orga-
nicznych.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że
proces kondensacji prowadzi się w obec-
ności octanu sodowego lub innego środka
wiążącego chlorowcowodór.
6. Sposób według zastrz. 1 i 5, znamienny
tym, że proces kondensacji prowadzi się w
obecności katalizatora, najkorzystniej soli
miedziowych.
7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że
w celu uzyskania bardziej zielonych odcieni
barwnika, proces sulfonowania prowadzi
się w obecności kwasu borowego.

Mgr inż. Marian Słoń