

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58301

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 4.II.1967 (P 118 851)

Pierwszeństwo: 28.XII.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 31.X.1969 r.

Kl.

22 ^{a, 1/34} ~~1, 3/82~~

MKP C 09 b

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób otrzymywania barwników antrachinonowych nierozpuszczalnych w wodzie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania barwników antrachinonowych, nierozpuszczalnych w wodzie.

Stwierdzono, że uzyskuje się wartościowe barwniki antrachinonowe nierozpuszczalne w wodzie w postaci jednorodnych związków lub mieszanin związków o wzorze 1, w którym n oznacza liczbę 2 lub złącza 1, R oznacza resztę aryłową, korzystnie podstawioną, w szczególności resztę fenyłową, podstawioną co najmniej jedną grupą acyloksylową, aryloksylową, hydroksylową lub alkoksylową w położeniu orto lub para w stosunku do reszty antrachinonowej lub heterocyklicznym pierścieniem 5-cio lub 6-cio członowym, połączonym przez atom siarki lub tlenu w położeniu para w stosunku do reszty antrachinonowej, R₁ i R₂ oznaczają atomy wodoru lub resztę alkilową ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową, alkoksylową, acyloksylową lub aryłową. R₃ oznacza atom wodoru lub ewentualnie podstawioną grupę alkilową, cykloalkilową, fenyloalkilową lub fenyłową, a R₄ oznacza atom wodoru lub ewentualnie podstawioną grupę alkilową, cykloalkilową lub fenyloalkilową, przy czym reszty R₃ i R₄ mogą ewentualnie tworzyć razem z atomem azotu pierścień heterocykliczny. B₁ i B₂ oznaczają reszty alkilowe ewentualnie podstawione, atomy chlorowców lub w szczególności atomy wodoru, jeśli podda się reakcji związek lub mieszaninę związków o wzorze 2, w którym X oznacza atom chlorowca,

2

a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie z aminą lub mieszaniną amin o wzorze NHR_3R_4 , w którym R₃ i R₄ mają wyżej podane znaczenie.

Jako surowce wyjściowe stosuje się według wynalazku chlorki kwasów sulfonowych. Mogą one być otrzymane przez reakcję odpowiednich 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-arylo-, w szczególności 2-fenyloantrachinonów z kwasem chlorosulfonowym, takich jak na przykład następujące dwu-
10 hydroksydwuaminoantrachinony: 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(4'-hydroksyfenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(4'-hydroksy-3'-chlorofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(4'-metoksyfenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(4'-hydroksy-3'-metylofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(4'-hydroksy-2'-metylofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(2'-hydroksy-5'-etylofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(4'-hydroksy-3'-amylofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(2'-hydroksy-5'-amylofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(2'-hydroksy-5'-oktylofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(2'-hydroksy-5'-cykloheksylofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(4'-hydroksy-3'-fenylofenylo)-antrachi-

non, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(2'-hydroksy-5'-fenylofenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(4'-hydroksy-3',5'-dwumetylofenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(3',4'-dwumetoksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(2',5'-dwumetoksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(4'-benzyloksy)-fenyloantrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(4'-hydroksy-3'-metoksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(3',4'-dwuhydroksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(2',4'-dwuhydroksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(2',5'-dwuhydroksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(2',4',6'-trójhydroksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(4'-fenoksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(2'-hydroksynaftylo-1')-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(4'-hydroksynaftylo-1')-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4-amino-8-metyloamino-2- lub 3-(4'-hydroksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(4'-hydroksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4-amino-8-hydroksyetyloamino-2- lub 3-(4'-hydroksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4-amino-8-hydroksyetyloamino-8-amino-2- lub 3-(4'-hydroksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4-amino-8-acetyloetyloamino-2- lub 3-(4'-metoksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4-amino-8-benzotiloksyetyloamino-2- lub 3-(4'-hydroksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-6 (lub 7) -bromo-2- lub 3-(4'-hydroksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-6 (lub 7) -bromo-2- lub 3-(4'-metoksyfenilo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-6 (lub 7) -bromo-2- lub 3-(4'-hydroksy-3' (lub 2') -bromofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2- lub 3-(4'-metoksy-3' (lub 2') -bromofenylo)-antrachinon, 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-6- (lub 7) -bromo-2- lub 3-(4'-metoksy-3' (lub 2') -bromofenylo)-antrachinon, następnie:

1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-antrachinony, które zawierają w pozycji 2 lub 3 resztę związanego w pozycji 5 2,3-dwuhydroksybenzotiofenu, 2,2-dwumetylo-3-hydrobenzofuranu, 2-metylo-2,3-dwuhydrobenzofuranu, 2,5- lub 2,7-dwumetylo-2,3-dwuhydrobenzofuranu lub 2-metylo-7-chloro-2,3-dwuhydrobenzofuranu, lub resztę związanego w 6 pozycji 2,2,3- lub 2,2,4-trójmetylochromanu, 2,2,4-trójmetylo-3,4-dehydrochromanu lub 2,3-bento-1,4- lub 1,5-dioksanu.

Związki te można otrzymać według niemieckiego opisu patentowego nr 445 269 przez przyłączenie hydroksy- lub alkoksybenzenów do rozpuszczonych w stężonym kwasie siarkowym estrów kwasu borowego 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2,6-dwusulfoantrachinonów, gotowanie produktów przyłączenia w kwaśnym roztworze wodnym lub ogrzewanie w temperaturze 20°—60°C w roztworze alkalicznym, przy czym odszczepia się grupa sulfonowa zgodnie z niemieckim opisem patentowym 446 563, dalej przez reduktywne odszcze-

pienie grupy sulfonowej i ewentualne traktowanie otrzymanego 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-fenyloantrachinonu środkami alkilującymi lub/i acylującymi jak bromek etylu, chlorek etylu, chlorohydryna etylenowa, chlorek benzylu, estry kwasu alkilosulfonowego jak ester metylowy kwasu p-toluenosulfonowego, alkilosiarczany, jak dwumetylo- lub dwuetylosiarczany, aldehydy w szczególności formaldehyd, tlenki alkilowe jak tlenek etylenu, następnie ester chloroetylowy kwasu chloromrówkowego, ester β-chloroizopropylowy kwasu chloromrówkowego, ester 1-fenylo-2-chloroacetylowy kwasu chloromrówkowego lub epichlorohydryna, bezwodnik octowy lub chlorek benzoilu.

Związki, w których reszta arylowa jest związana w pozycji 3 mogą być otrzymane według opisu patentowego belgijskiego nr 627 010. Dalsze możliwości otrzymywania produktów wyjściowych zawarte są w reakcji kwasu 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-aryloantrachinono-6-sulfonowego z pięciochlorkiem fosforu lub kwasem chlorosulfonowym.

Wyżej wymienione halogenki kwasów sulfonowych poddaje się reakcji z amoniakiem lub aminami o wzorze HNR_3R_4 . Przykładowo można stosować aminy: metyloamina, etyloamina, etanolamina, propyloamina, butyloamina, cykloheksyloamina, benzyloamina, anilina, dwumetyloamina, dwuetyloamina, dwubutyloamina, n-metyloanilina, pirolidyna, piperidyna, morfolina, 2-cyanoetyloamina, bis-(2-cyanoetylo)-amina, dwuetanolamina (przy czym grupa hydroksylowa po reakcji może być acylowana) etylenoimina, N,N-dwumetylopropylenodwuamina (1,3), N-metyloanilina, bis-(2-metoksyetylo)-amina, dwuizopropylamina, N-metylopiperazyna, N-hydroksyetylopiperazyna.

Reakcję halogenków sulfonowych z aminami prowadzi się na przykład w organicznych rozpuszczalnikach jak nitrobenzen, chlorek alkilenu lub pirydyna lub w nadmiarze dwualkilamin, korzystnie jednak w wodnych zawiesinach lub przy dodatku acetonu. W celu zapobieżenia zmydłaniu grupy sulfochlorkowej kondensację przeprowadza się w stosunkowo niewysokiej temperaturze, np. 0—80°, a w określonych przypadkach korzystnie poniżej 0°C.

Szczególnie wartościowe mieszaniny barwników otrzymuje się przez zmieszanie gotowych barwników lub przez zastosowanie do reakcji mieszanin sulfochlorków rozmaitych wyżej wymienionych antrachinonów lub zastosowanie in situ mieszanin różnych amin.

Nowe dwuhydroksydwuaminoantrachinony względnie ich mieszaniny są wartościowymi barwnikami do barwienia włókien polietylenotereftalowych i poliestrowych na czysty niebieski lub zielonkawy kolor o dużej odporności na światło i sublimacje.

Do barwienia stosuje się je w postaci dobrze rozdrobnionej, a proces prowadzi się z dodatkiem środków dyspergujących jak mydła, ługi posiarczynowe lub syntetyczne środki piorące, lub ich mieszanin. Z reguły korzystnie jest stosować te barwniki w postaci preparatów farbiarskich, które

zawierają środek dyspergujący i barwnik, a po rozcieńczeniu wodą wytwarzają drobną zawiesinę. Takie preparaty farbiarskie mogą być otrzymane znanym sposobem przez wytrącenie barwników z kwasu siarkowego, zmielenie osadu z ługiem posiarczynowym ewentualnie przez zmielenie w wysokowydajnych urządzeniach, barwnika w postaci suchej lub mokrej z dodatkiem lub bez dodatku środka dyspergującego w procesie mielenia.

Nowe barwniki nadają się także do barwienia sposobem termicznego utrwalania, polegającego na tym, że barwioną tkaninę utrzuwa się w temperaturze najwyżej 60°C wodną dyspersją barwnika zawierającą 1–50% mocznika i środek zagęszczający, a następnie jak zwykle wyżyma się. Korzystnie przeprowadza się wyżymanie do momentu uzyskania 50–100% wagowych zawartości cieczy farbiarskiej w stosunku do wagi tkaniny. Utrwalanie barwnika zachodzi przy ogrzewaniu strumieniem gorącego powietrza w temperaturze powyżej 100°, przykładowo 180–220°C. Przed ogrzewaniem tkaninę suszy się. Otrzymane wybarwienie poddaje się dalszej obróbce, przykładowo przez ogrzewanie w wodnym roztworze niejonowego środka piorącego.

Zamiast impregnacji można nanosić barwniki za pomocą druku. W tym celu stosuje się preparaty drukarskie, które prócz zwykle stosowanych środków pomocniczych jak zagęszczalniki i zwilżacze zawierają rozdrobniony barwnik i ewentualnie domieszkę wyżej wymienionego barwnika do bawełny ewentualnie z dodatkiem mocznika i/lub środka wiążącego kwasy.

Nowe barwniki można stosować do barwienia przędzy poliamidowej, poliestrowej, poliolefinowej. Poddawane barwieniu polimery w postaci proszku, ziaren, ścianek, roztworu przędnego lub w postaci stopionej miesza się z barwnikiem wprowadzonym w postaci suchej, dyspersji lub roztworów, w ewentualnie lotnych rozpuszczalnikach. Po dobrym rozproszeniu barwnika w roztworze lub stopie polimerów, przerabia się je następnie znanym sposobem przez odlewanie, wytłaczanie lub prasowanie na włókno, przędzę, żyłkę, filmy itp.

Nowe barwniki są przydatne do otrzymywania laków, atramentów — w szczególności do piór kulkowych.

W następujących przykładach części oznaczają części wagowe, jeśli nie podano inaczej; procenty oznaczają procenty wagowe, temperatury podano w stopniach Celsjusza, zaś stosunek między częściami wagowymi, a objętościowymi jest taki jak między g i cm³.

Przykład I. 2 części 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-(4'-metoksyfenylo)-antrachinonu rozpuszcza się w 50 częściach objętościowych świeżo przdestylowanego kwasu chlorosulfonowego. Mieszanina ogrzewa się do 35° i przybiera zielone zabarwienie. Miesza się ją dalej w temperaturze pokojowej w ciągu nocy. Mieszaninę reakcyjną wylewa się na 1 kg lodu, filtruje i przemywa do obojętnego odczynu. Wilgotny produkt wprowadza się do 20 części objętościowych 40% wodnego roztworu metyloaminy i całość utrzymuje się w ciągu

30 minut przy słabym wrzeniu, po czym rozcieńcza wodą, sączy, osad przemywa, suszy. Otrzymuje się 2,3 części barwnika który barwi włókna poliestrowe na niebiesko o doskonałej światłoodporności i odporności na sublimację.

Przepis farbowania:

1 część otrzymanego wg przykładu I barwnika miesza się na mokro z dwoma częściami 50% wodnego roztworu ługu posiarczynowego, a następnie suszy. Otrzymany preparat miesza się z 40 częściami 10% wodnego roztworu produktu kondensacji okta-decyloalkoholu z 20 częściami tlenku etylenu, a następnie dodaje do całości 4 części 40% kwasu octowego. Przez rozcieńczenie wodą otrzymuje się 400 części kąpieli farbiarskiej, do której wprowadza się przy temperaturze 50° 100 części oczyszczonego włókna poliestrowego, podnosi temperaturę w ciągu pół godziny do 120–130°, barwi się w tej temperaturze w zamkniętym naczyniu w ciągu 1 godziny, a następnie włókno dokładnie się płucze. Otrzymuje się czysto niebieskie wybarwienie o doskonałej odporności na światło i sublimację.

Przykład II. Postępuje się tak, jak w przykładzie I stosując zamiast roztworu metyloaminy równomolarną ilość 40% wodnego roztworu n-butyloaminy. Otrzymuje się n-butylosulfonamid 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-(4'-metoksyfenylo)-antrachinonu. Barwnik ten jest odporny na sublimację nawet w temperaturze 210°, posiada bardzo dobrą odporność na światło, nadaje się do procesów termicznego utrwalania, barwi włókna poliestrowe na niebiesko.

Wynik analizy elementarnej:

obliczono: N = 8,2% stwierdzono: N = 7,8%
S = 6,2% S = 6,3%

Przykład III. Postępuje się tak jak w przykładzie I, ale stosuje się 18,75 części 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-2-(4'-metoksyfenylo)-antrachinonu i 94,3 części objętościowych kwasu chlorosulfonowego. Odsąca się osad, przemywa do odczynu obojętnego i jeszcze wilgotny wprowadza do mieszaniny 250 części objętościowych acetonu i 11,3 części N-metylocykloheksyloaminy i ogrzewa w ciągu godziny pod chłodnicą zwrotną w obecności 4 części dwuwęglanu sodu. Po odsączeniu, odmyciu i suszeniu otrzymuje się 13,7 części barwnika, który daje na włóknie poliestrowym wybarwienie niebieskie, o bardzo dobrych właściwościach.

Przykład IV. Postępuje się tak jak w przykładzie III stosując zamiast N-metylocykloheksyloaminy równomolarną ilość 2-chloro-p-fenylenodwuaminy. Otrzymuje się barwnik, który barwi włókna poliestrowe na niebiesko.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie III stosując zamiast N-metylocykloheksyloaminy równomolarną ilość N-hydroksyetylopipeirazyny. Otrzymuje się również barwnik, który barwi włókna poliestrowe na niebiesko.

Przykład VI. Postępuje się jak w przykładzie III stosując zamiast N-metylocykloheksyloaminy równomolarną ilość aniliny. Otrzymuje się barwnik, który barwi włókna poliestrowe na niebiesko.

Przykład VII. Postępuje się jak w przykładzie III stosując zamiast N-metylocykloheksylaminy równomolarną ilość N-metylopiperazyny. Otrzymuje się barwnik, który barwi włókno poliestrowe na niebiesko.

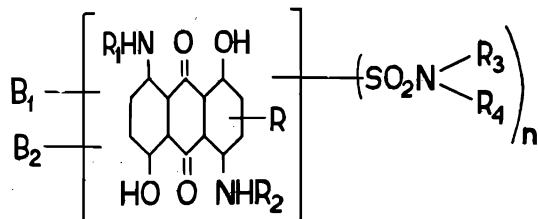
Przykład VIII. 1 część 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuamino-3-(4'-metoksy)-fenyloanthrachinonu rozpuszcza się przy temperaturze -10° w 40 częściach objętościowych kwasu chlorosulfonowego. Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze od -10° do -5° w ciągu 4 godzin. Po tym czasie wprowadza się całość do mieszaniny z 600 części lodu, 80 części chlorku sodu i 100 części wody. Odsączony i przemyty do odczynu obojętnego produkt ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu jednej godziny z 50 częściami objętościowymi n-butyloaminy, a następnie rozcieńcza wodą, odpędza nadmiar aminy z parą wodną, zakwasza i odsącza. Placék filtracyjny przemywa się i suszy. Otrzymuje się 1,2 części barwnika, który barwi włókna poliestrowe na kolory niebieskie o dobrych właściwościach.

Przykład IX. Postępuje się jak w przykładzie 8 stosując jako surowiec wyjściowy 1,5-dwuhydroksy-4,8-dwuaminoanthrachinon, który w położeniu 2 zawiera resztę związanego z pozycją 6 2',2',4'-trójmetylochromanu. Otrzymuje się barwnik o podobnych właściwościach jak w przykładzie 8.

Zastrzeżenie patentowe

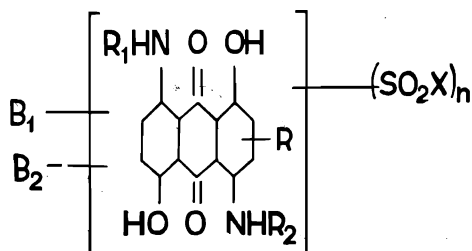
1. Sposób otrzymywania barwników anthrachino-

nowych nierozpuszczalnych w wodzie w postaci jednorodnych związków lub mieszanin związków o wzorze 1, w których n- oznacza liczbę 2 lub zwłaszcza 1, R oznacza resztę arylową korzystnie podstawioną w szczególności resztę fenylową podstawioną co najmniej jedną grupą acyloksylową, aryloksylową, hydroksylową, alkoksylową w położeniu orto lub para w stosunku do reszty anthrachinonowej lub heterocyklicznym pierścieniem 5- lub 6-częściowym połączonym przez atom siarki lub tlenu, w położeniu para w stosunku do reszty anthrachinonowej, R_1 i R_2 oznaczają atom wodoru lub resztę alkilową ewentualnie podstawioną grupą hydroksylową, alkoksylową lub arylową, R_3 oznacza atom wodoru lub ewentualnie podstawioną grupę alkilową, cykloalkilową, fenyloalkilową lub fenylową, a R_4 oznacza atom wodoru lub ewentualnie podstawioną grupę alkilową, cykloalkilową lub fenyloalkilową, przy czym reszty R_3 i R_4 mogą ewentualnie tworzyć razem z atomem azotu pierścień heterocykliczny, R_1 i R_2 oznaczają reszty alkilowe ewentualnie podstawione atomy chlorowców, a zwłaszcza atomy wodoru, **znamienny tym**, że związek lub mieszaninę związków o wzorze 2, w którym X oznacza atom chlorowca, a pozostałe symbole mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z aminą lub mieszaniną amin o wzorze NHR_3R_4 , w którym R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie.



Dokonano jednej poprawki

WZÓR 1



WZÓR 2