

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

64535

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 20.III.1967 (P 119 588)

Pierwszeństwo: 01.IV.1966  
dla zastrz. 1 i 3  
Szwajcaria

Opublikowano: 15.III.1972

Kl. 22 a, 1/34

MKP C 09 b, 1/34

UKD

Właściciel patentu: CIBA Geigy A. G., Bazylea (Szwajcaria)

## Sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników szeregu antrachinonu o wzorze 1, w którym Z oznacza grupę aminową, zwłaszcza reaktywną grupę acyloaminową, a pierścień benzenowy oznaczony symbolem B zawiera jedną grupę karboksylową i jedną grupę sulfonową usytuowane w obu położeniach orto lub w obu położeniach meta w stosunku do podstawnika Z, zaś pierścień oznaczony symbolem A ewentualnie zawiera grupę sulfonową.

Sposób wytwarzania barwników antrachinonowych o wzorze 1 polega na tym, że antrachinon o wzorze 2, kondensuje się z aminą o wzorze 3, w których to wzorach A, Z i B mają wyżej podane znaczenie, korzystnie z aminą stanowiącą kwas 1,4-dwuamino-2-karboksybenzeno-6-sulfonowy, w stosunku molowym jak 1:1 i otrzymany izomer barwnika o wzorze 4, ewentualnie po wyodrębnieniu z mieszaniny otrzymanych izomerów ewentualnie acyluje środkiem acylującym zdolnym do wytworzenia, z pierwszorzędowymi grupami aminowymi barwnika, grup reaktywnych do włókna, przy czym w przypadku acylowania chlorkiem lub bromkiem cyjanuru w otrzymanej dwuchlorowcotriazynowej pochodnej barwnika wymienia się jeden atom chlorowca na grupę aminową zwłaszcza grupę sulfofenyloaminową i/lub karboksylofenyloaminową.

W barwnikach o wzorze 1 otrzymywanych według wynalazku można hydrolizować resztę Z ewentualnie do wolnej grupy aminowej, w przypadku gdy

2

reszta ta oznacza grupę acyloaminową. Natomiast jeśli reszta ta oznacza grupę aminową dającą się acylować to można ją ewentualnie acylować.

Jako substancje wyjściowe o wzorze 2 stosuje się na przykład sole sodowe, potasowe lub litowe kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego, 1-amino-4-bromo-2,5- lub -2,6-, lub -2,7-, lub -2,8-dwusulfonowego lub ich mieszaniny.

Aminy o wzorze 3 stosowane według wynalazku można by wymienić następujące: kwas 2-karboksy-1,4-dwuaminobenzeno-6-sulfonowy, kwas 2-karboksy-1-amino-4-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowy, kwas 2-karboksy-1-amino-4-formyloaminobenzeno-6-sulfonowy, kwas 2-karboksy-1-amino-4-benzoyloaminobenzeno-6-sulfonowy, kwas 2-karboksy-1-amino-4-metanosulfoaminobenzeno-6-sulfonowy.

Kondensację pochodnych antrachinonu o wzorze 2 z aminami o wzorze 3, zależnie od zasadowości związków i przeszkód sterycznych prowadzi się zwłaszcza w środowisku wodnym lub wodno-alkoholowym, w obecności katalizatora zawierającego miedź, jak na przykład brąz miedziowy, chlorek miedziawy, chlorek miedziowy, siarczek miedziowy lub octan miedzi, w obecności środka wiążącego kwas, jak octan potasowy lub sodowy, węglan sodowy lub wodorowęglan sodowy w temperaturze powyżej 35°C, korzystnie w temperaturze 35—85°C.

Po zakończeniu kondensacji otrzymany barwnik można wytrącić przez wysolenie za pomocą chlorku sodowego lub potasowego z ewentualnie uprzednio

zneutralizowanego roztworu lub zawiesiny lub wytrącić kwasem, a potem odsączyć, przemyć i wysuszyć.

Jeśli w aminie o wzorze 3 podstawnik oznaczony symbolem Z stanowi grupę acyloaminową, to wówczas w wyniku kondensacji otrzymuje się związek o wzorze 1, w którym pierścień oznaczony symbolem B zawiera grupę karboksylową i grupę sulfonową umiejscowioną w pozycji meta do podstawnika Z. Jeżeli jednak symbol Z oznacza grupę aminową, to wówczas w wyniku kondensacji zamiast oczekiwanego związku o wzorze 1, w którym pierścień oznaczony symbolem B winien zawierać grupę karboksylową i grupę sulfonową usytuowane w pozycji orto, otrzymuje się nieoczekiwane mieszaninę izomerów zawierającą zależnie od warunków reakcji znaczną ilość bo około 40—60% izomerów z grupami sulfonowymi i karboksylowymi usytuowanymi w położeniu meta do podstawnika Z. Oba izomery można ewentualnie oddzielnie wyodrębnić drogą frakcjonowanego wytrącania ze środowiska reakcyjnego w wyniku wykorzystania różnej rozpuszczalności tych związków.

Otrzymane izomery po rozdzieleniu lub w postaci mieszaniny można stosować jako barwniki, ewentualnie po uprzednim acylowaniu. Kondensacja z kwasem 2-karboksy-1,4-dwuaminobenzeno-6-sulfonowym można również prowadzić tak, aby w reakcji powstawały w przeważającej ilości szczególnie cenne izomery, jak kwas 1-amino-4(3'-karboksy-1-aminofeniloamino)-antrachinono-2,5'-dwusulfonowy, lub odpowiednie kwasy 2,5,5', 2,6,5', 2,7,5', lub 2,8,5'-trójsulfonowe, na przykład w środowisku o wartości pH = 6,5—8,5, utrzymywanym za pomocą stałego neutralizowania alkaliem, wydzielającego się w warunkach kondensacji kwasu mineralnego.

Acyłowanie można prowadzić według znanych sposobów, na przykład przez traktowanie wodnego roztworu lub roztworu pirydynowo-wodnego barwnika aminowego środkiem acylującym, w temperaturze pomiędzy 0—100°C, korzystnie od 20—60°C i w obecności środka wiążącego kwas, jak octan sodowy lub potasowy, węglan sodowy lub wodorowęglan sodowy, wodorotlenek sodowy lub potasowy i tym podobne.

Jako środek acylujący można stosować ogólnie używane środki acylujące na przykład bezwodnik octowy, bezwodnik propionowy, chlorek acetylu, chlorek propionylu, chlorek butyrylu, chlorek dekanolu, chlorek benzoilu, ewentualnie również chlorek metanu lub chlorek kwasu toluenosulfonowego.

Szczególnie korzystne jest stosowanie takich środków acylujących, które prowadzą do wytworzenia pochodnych reagujących z włóknem, to jest środków acylujących, które oprócz grup acylujących zawierają jeszcze labilne podstawniki lub reaktywne podwójne wiązanie. Takimi środkami są na przykład bezwodniki lub chlorki kwasów jak chloromaleinowego, propiolowego, chlorokrotonowego, chlorooctowego,  $\beta$ -chloropropionowego,  $\alpha$ ,  $\beta$ -dwuchloropropionowego lub  $\alpha$ ,  $\beta$ -dwubromopropionowego, kwasu akrylowego, kwasu  $\alpha$ -chloroakrylowego, lub  $\alpha$ -bromoakrylowego i tym podobne, przy czym zwłaszcza należy wymienić związki heterocykliczne zawierające w pierścieniu heterocyklicznym 2—3 heteroato-

my, korzystnie atomy azotu, zwłaszcza w 6-cio członowym pierścieniu heterocyklicznym, jak np. chlorek 2-halogenobenzotiazolu lub chlorek kwasu o-oksazolokarbonylowego lub chlorek kwasu sulfonowego, chlorek kwasu 4,5-dwuchloropirydazoilo-6-propionowego, chlorek kwasu 4,5-dwuchloro-1-fenylopirydazonokarboksylowego, lub chlorek kwasu 4,5-dwuchloro-1-fenylopirydazonosulfonowego, chlorek kwasu 1,4-dwuchloroftalazynokarboksylowego lub chlorek kwasu 1,4-dwuchloroftalazynosulfonowego, chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochinoksalinokarboksylowego lub chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochinoksalinosulfonowego, czterochloropirydazyna, 2-metanosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyna, 2,4-dwumetanosulfonylo-6-metylopirymidyna, chlorek kwasu dwuchloropirydazynokarboksylowego, 2-metanosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyna, 2, 4,6-trój- lub 2,4,5,6-czterochloropirydimidyna, trójbromopirydimidyna, kwas 2,4-dwuchloropirydimidyno-5-sulfonowy, chlorek kwasu 2,6-dwumetanosulfonylo-pirydimidyno-4-karboksylowego, 5-nitro- lub 5-cyjano-2,4,6-trójchloropirydimidyna, 5-nitro-6-metylo-2,4-dwuchloropirydimidyna, chlorek kwasu 2,6-dwuchloropirydimidyno-4-karboksylowego, chlorek kwasu 2,4-dwuchloropirydimidyno-5-sulfonowego, 2,4,6-trójchloro-1,3,5-triazyna, jak też 4,6-dwubromo- lub 2,4,6-trójbromo-1,3,5-triazyna, 4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny, które w pozycji 2 zawierają resztę aryłową lub alkilową np. resztę fenyłową, metylową lub etylową lub resztę alifatycznej albo aromatycznej pochodnej merkaptanu lub pochodnej związku hydroksylowego, związane odpowiednio poprzez atom siarki lub tlenu, albo zwłaszcza resztę aminy o charakterze alifatycznym, heterocyklicznym lub aromatycznym, związaną poprzez atom azotu.

Jako związki, których reszty przez reakcję z trójhalenotriazyną mogą być wprowadzone w pozycję 2 pierścienia triazynowego, można wymienić alifatyczne lub aromatyczne pochodne związków merkaptanów lub związków hydroksylowych, jak tioalkohole, kwasy tioglikolowe, tiomoczniki, tiofenole, alkohole metylowy, etylowy, izopropylowy, kwas glikolowy, fenol, chloro- lub nitrofenol, kwas fenylokarboksylowy lub fenylosulfonowy, naftale, kwasy naftalenosulfonowe i tym podobne, zwłaszcza jednak amoniak i związki zawierające grupy aminowe dające się acylować kwasy fenylohydrazynosulfonowe, kwas karbamidowy i jego pochodne, semi- i tiosemikarbazydy i -karbazony, metyloamina, etyloamina, izopropylamina, metoksyetyloamina, metoksypropylamina, dwumetyloamina, dwuetyloamina, metylofenyloamina, etylofenyloamina, chloroetyloamina, etanolamina, propanolamina, benzyloamina, cykloheksyloamina, morfolina, piperidyna, piperazyna, ester kwasu aminokarboksylowego, ester etylowy kwasu aminooctowego, kwas aminooctanosulfonowy, kwas N-metyloaminoetanosulfonowy, jednak przede wszystkim aminy aromatyczne, jak anilina, N-metyloanilina, toluidyna, ksylidyna, chloroaniliny, p- względnie m-aminoacetanilid, nitroaniliny, aminofenole, nitrotoluidyny, fenylenodwuaminy, toluidenodwuaminy, anizydyna, fenetydyna, dwufenyloamina, naftyloamina, aminonaftale, dwuaminonaftaleny, a zwłaszcza pochodne aniliny zawierające kwaśne grupy, jak kwasy sulfanilowy,

metanilowy, ortanilowy, kwas anilindwusulfonowy, aminobenzoesowy, naftyloaminomonosulfonowy, -dwusulfonowy i -trójsulfonowy, kwas aminobenzoesosulfonowy, 1-oksy-5-aminobenzoesowy, kwasy aminonaftolomonosulfonowy, -dwusulfonowy, i -trójsulfonowy i tym podobne, ponadto również związki zwłaszcza związki o charakterze barwników np. kwas 4-nitro-4'-aminostilbenodwusulfonowy, kwas 2-nitro-4'-aminodwufenyloamino-4,3'-dwusulfonowy oraz barwniki aminoazowe, zawierające zdolne do acylowania grupy aminowe.

Resztę triazynową podstawioną w pozycji 2 resztą związku hydroksylowego, merkaptylowego lub aminowego względnie amoniaku można wprowadzić również w ten sposób, że otrzymany przez kondensację barwnik antrachinowy poddaje się reakcji z 2,4,6-trójhalegeno-1,3,5-triazyną, zwłaszcza chlorkiem cyanuru, a następnie w reszcie względnie w otrzymanych resztach dwuhalenotriazynowych zastępuje się atom chlorowca odpowiednią resztą w wyniku przeprowadzenia reakcji z jednym z wyżej wymienionych związków.

Barwniki zawierające jako podstawnik reagujący z włóknem resztę kwasu akrylowego, np. resztę  $\alpha$ -chloro- lub  $\alpha$ -bromoakrylową można sposobem według wynalazku otrzymać również przez odszczerpienie halogenowodoru, np. przebiegające bardzo łatwo przy traktowaniu pochodnej odpowiedniego barwnika, jak pochodnej  $\beta$ -halogenopropionylowej,  $\alpha$ ,  $\beta$ -dwuchloropropionylowej, względnie  $\alpha$ ,  $\beta$ -dwubromopropionylowej, środkiem reagującym alkalicznie w wodnym środowisku.

Barwniki otrzymywane sposobem według wynalazku są nowymi i cennymi barwnikami, odpowiednimi do barwienia i drukowania wszelkich materiałów, zwłaszcza wełny, jedwabiu i syntetycznych włókien poliamidowych, z kąpieli obojętnych do kwaśnych dają one wybarwienia w żywym soczystym niebieskim odcieniu o dobrej odporności na światło i dobrych własnościach odpornościowych na obróbkę moką (na pranie, wodę, na spłśnianie i na pot). Uzyskane wybarwienia wykazują również dobrą odporność na tarcie, prasowanie i czyszczenie na sucho. Barwniki o wzorze 1, zawierające w pierścieniu B grupę aminową lub grupę acyloaminową nie zawierającą reaktywnych atomów chlorowca i/lub podwójnych wiązań, dają dobrą rezerwę na włóknach bawełnianych, wiskozowych, włóknach ciętych, jedwabiu octanowym i trójoctanowym jak też na włóknach poliestrowych. Natomiast barwniki zawierające grupy acyloaminowe z reaktywnymi podstawnikami jak np. grupa chlorotriazynyloaminowa lub akryloaminowa lub  $\beta$ -chloropropionylaminowa, mogą być stosowane do barwienia, nasycania i drukowania bawełny i innych naturalnych i regenerowanych włókien celulozowych jak też wełny i skóry przy uzyskiwaniu niebieskich wybarwień odpornych na światło, pranie, spłśnianie, pot, wodę i wodę morską, na gotowanie w roztworze sody, prasowanie i tarcie.

Barwniki reaktywne otrzymywane sposobem według wynalazku, zwłaszcza pochodne dwu- i triazyny odznaczają się wysokim stopniem utrwalenia, a nieutralne pozostałości dają się łatwo usunąć przez wymywanie, przy czym uzyskane wybarwie-

nia odznaczają się bardzo dobrą odpornością na pranie, kwasy i światło. Wybarwienia uzyskane za pomocą barwników zawierających w położeniu meta do podstawnika Z grupy sulfonową i karboksylową, odznaczają się szczególnie wysoką czystością odcieni.

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

Przykład I. Z 25,5 części kwasu 2,5-dwuamino-3-sulfobenzoesowego i 300 części wody wytwarza się roztwór o odczynie obojętnym za pomocą dodania wodorotlenku sodu, po czym wprowadza 40,4 części kwaśnej soli sodowej kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego, 20 części wodorowęglanu sodowego, 10 części węglanu sodowego, 2,5 części siarczanu miedziowego krystalicznego i 1 część brązu miedziowego i miesza w temperaturze  $50^{\circ} \pm 2^{\circ}$  aż do zaniku kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego. Następnie roztwór reakcyjny zakwasza się kwasem solnym, dodaje niewielką ilość chlorku sodu i wytrąconą I odmianę izomeryczną barwnika o wzorze 4 wyodrębnia przez odsączenie w postaci kwaśnej soli sodowej i ewentualnie oczyszcza przez rozpuszczenie w wodzie i ponowne wytrącenie chlorkiem sodowym. Po wysuszeniu barwnik stanowi niebieski proszek, rozpuszczający się w wodzie z zabarwieniem czerwono-niebieskim, a w kwasie siarkowym w odcieniu bordo-czerwonym. Następnie do przesączu (uzyskanego po wyodrębnieniu I izomeru) dodaje się dalszą ilość chlorku sodowego wytrącając II izomeryczną odmianę barwnika, którą po wyodrębnieniu ewentualnie oczyszcza się przez rozpuszczenie w wodzie i ponowne wytrącenie chlorkiem sodowym. Otrzymana II odmiana barwnika o wzorze 5 stanowi po wysuszeniu niebieski proszek, rozpuszczający się w wodzie z zabarwieniem niebieskim, a w stężonym kwasie siarkowym zabarwieniem fioletowym. Oba barwniki barwią wełnę i poliamidowe włókna typu nylonu w odcieniu niebieskim, a mianowicie barwnik I w odcieniu czysto niebieskim barwnik II w odcieniu zielonkawo-niebieskim.

Przykład II. Z 53,3 części barwnika, użytego w przykładzie I i 1000 części wody przygotowuje się roztwór o odczynie obojętnym, za pomocą dodania wodorotlenku sodowego, po czym, mieszając, dodaje się 17 części wodorowęglanu sodowego a następnie w temperaturze  $0^{\circ}-5^{\circ}$ , wkrapla 37,6 części chlorku  $\alpha$ ,  $\beta$ -dwubromopropionylu i miesza aż do zakończenia reakcji acylowania. Następnie za pomocą soli wytrąca się barwnik. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się barwnik w postaci niebieskiego proszku, który rozpuszcza się w wodzie dając niebieskie zabarwienie, a w stężonym kwasie siarkowym zabarwienie o odcieniu bordo-czerwonym. Proszek ten barwi wełnę ze słabo kwaśnej kąpieli w obecności środków wyrównujących w czysto niebieskich odcieniach o dobrych właściwościach odpornościowych.

74,7 części pochodnej dwubromopropionylowej otrzymanej według wyżej podanego sposobu rozpuszcza się w 500 częściach wody, roztwór ochładza

do temperatury 10° przez dodanie lodu i zadaje 12 częściami objętościowymi 10 N roztworu wodorotlenku sodowego. Roztwór miesza się w ciągu 30 minut w temperaturze 12,5° ± 2,5°, a następnie neutralizuje za pomocą około 10 części objętościowych 2 N roztworu kwasu solnego. Barwnik wytrąca się za pomocą chlorku sodowego, po czym sączy się i suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 65° ± 5°. Uzyskuje się pochodną bromoakrylową dobrze rozpuszczającą się w wodzie, która barwi wełnę w obecności środków wyrównujących ze słabo kwaśnych kąpeli w niebieskim odcieniu o dobrych właściwościach odpornościowych.

Przykład III. 53,3 części kwasu 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksyfenyloamino)-antrachinono-2,2'-dwusulfonowego rozpuszcza się w 800 częściach wody, przy użyciu wodorotlenku sodowego, aż do uzyskania roztworu o obojętnym odczynie, po czym zadaje się roztworem 18,5 części chlorku cyjanuru w 60 częściach acetonu i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 0—5°, przy utrzymaniu odczynu o wartości pH = 5—6. Po zakończonej kondensacji doprowadza się odczyn roztworu do wartości pH = 7, za pomocą węglanu sodowego i wyodrębnia barwnik dwuchlorotriazynowy przez wysolenie i odsączenie. Następnie pastę barwnika miesza się z 4 częściami fosforanu dwusodowego i 2 częściami fosforanu jednosodowego i suszy pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 40°. Uzyskany barwnik barwi bawełnę w odcieniach niebieskich, czystych i bardzo trwałych.

Przykład IV. 53,3 części kwasu 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksyfenyloamino)-antrachinono-2,2'-dwusulfonowego rozpuszcza się w 800 częściach wody przy użyciu wodorotlenku sodowego, aż do uzyskania roztworu o obojętnym odczynie, po czym zadaje się roztworem 18,5 części chlorku cyjanuru w 60 częściach acetonu i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 0—5°, przy utrzymaniu odczynu o wartości pH = 5—6. Otrzymany w wyniku kondensacji roztwór względnie zawiesinę barwnika dwuchlorotriazynowego zadaje się 50 częściami 10% roztworu wodnego amoniaku i utrzymuje w ciągu 3 godzin w temperaturze 40°. Barwnik monochlorotriazynowy wysala się, odsącza i suszy. Barwnik ten barwi bawełnę w bardzo trwałych o czysto niebieskich odcieniach.

Przykład V. Do wodnego roztworu 34,3 części soli sodowej kwasu 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-3'-sulfonowego dodaje się obojętny roztwór (sól sodową) 53,3 części kwasu 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksyfenyloamino)-antrachinono-2,2'-dwusulfonowego. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 3 godzin w temperaturze 35° ± 5°, przy wartości pH = 5—6, przez wkraplanie rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego. Po zakończonej kondensacji mieszaninę reakcyjną zobojętnia się węglanem sodowym, barwnik wysala, odsącza i suszy. Barwnik ten barwi bawełnę w czystych i trwałych niebieskich odcieniach.

Przykład VI. 53,3 części kwasu 1-amino-4-(4'-amino-5'-karboksyfenyloamino)-antrachinono-2,3'-dwusulfonowego (izomeryczny barwnik II z przykładu I) rozpuszcza się w 800 częściach wody przy dodaniu wodorotlenku sodowego, aż do uzyskania

roztworu o obojętnym odczynie, przy czym zadaje roztworem 18,5 części chlorku cyjanuru w 60 częściach acetonu i miesza w ciągu około 3 godzin w temperaturze 5°, przy wartości pH = 5—6, neutralizując wywiązujący się kwas mineralny za pomocą rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego. Po zakończonej kondensacji dodaje się roztwór 17,3 części kwasu aminobenzeno-3-sulfonowego i mieszaninę reakcyjną utrzymuje w ciągu 4 godzin w temperaturze 40°, przy wartości pH = 5—6, za pomocą wkraplania rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego. Otrzymany niebieski barwnik wysala się chlorkiem sodowym, odsącza i suszy. Barwnik ten barwi włókno celulozowe w odcieniach niebieskich o bardziej zielonkawym zabarwieniu niż odcienie otrzymane za pomocą barwnika według przykładu V.

Przykład VII. 25,5 części kwasu 2,5-dwuamino-3-sulfobenzoowego rozpuszcza się w 300 częściach wody z taką ilością węglanu sodowego, aby uzyskać roztwór o odczynie obojętnym, po czym dodaje się 40,4 części kwaśnej soli sodowej kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego i 2 części siarczanu miedziowego krystalicznego mieszaninę i ogrzewa do temperatury 50°. Reakcję kondensacji rozpoczyna się natychmiast, przy czym wartość pH spada. Przez wkroplenie 2 N roztworu wodorotlenku sodowego utrzymuje się wartość pH = 7—8, zużywając w ciągu 4 godzin 50—53 części objętościowych roztworu wodorotlenku sodowego na skutek czego wartość pH więcej się już nie zmienia. Po dodaniu 5 części węgla roztwór sączy się, osad przemycywa małą ilością wody, a przesącz zadaje taką ilość chlorku sodowego aby otrzymać 20% roztwór, który następnie ostrożnie, zakwasza się silnie stężonym kwasem solnym. Wytrącony barwnik odsącza się po pewnym czasie i przemycywa na nuczy 20% roztworem chlorku sodowego. Uzyskany barwnik stanowi głównie odmianę izomeryczną I barwnika wytworzonego jak w przykładzie I to jest kwas 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksyfenyloamino)-antrachinono-2,2'-dwusulfonowy.

Wytwarzanie kwasu 2,5-dwuamino-3-sulfobenzoowego. 30,4 części kwasu 2,5-dwuaminobenzoowego wprowadza się wolno do 120 części monohydratu kwasu siarkowego i po rozpuszczeniu dodaje się 68 części 66% oleum, a następnie ogrzewa w ciągu 1 godziny do temperatury 139° ± 1° i miesza w tej temperaturze w ciągu 4 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury 40°, masę reakcyjną przenosi się na lód i wytrącony kwas 2,5-dwuamino-3-sulfobenzoowy wyodrębnia po pewnym czasie przez odsączenie. Barwnik przemycywa się na nuczy wodą, a następnie uzyskując szaro-biały proszek bardzo trudno rozpuszczalny w wodzie. Wydajność reakcji wynosi około 80% teorii.

Identyczne wyniki uzyskuje się przy użyciu jako produktu wyjściowego siarczany kwasu 2,5-dwuaminobenzoowego.

Przykład VIII. 61,3 części kwasu 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksyfenyloamino)-antrachinono-2,6,2'-trójsulfonowego rozpuszcza się w 1000 częściach wody przy dodaniu wodorotlenku sodowego aż do uzyskania roztworu o obojętnym odczynie, po czym dodaje się 22 części krystalicznego octanu so-

dowego oraz roztwór 24 części 2,4,5,6-trójkloropirymidyny w 100 częściach alkoholu i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 50°. Po zakończonej kondensacji utworzony barwnik wytrąca się chlorkiem sodowym, odsącza się i suszy. Uzyskany barwnik barwi bawełnę w czystych trwałych zielonkawo-niebieskich odcieniach.

Użyty w tym przykładzie produkt wyjściowy otrzymuje się drogą kondensacji kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2,6-dwusulfonowego z kwasem 2,5-dwuamino-3-sulfobenzoesowym według sposobu opisanego w przykładzie VII, ale z tą różnicą, że kondensację prowadzi się w ciągu dłuższego czasu w temperaturze 80°. Surowy produkt oczyszcza się przez rozpuszczenie w wodzie i wysolenie chlorkiem sodowym i kwasem solnym.

Przykład IX. 52,2 części żółtego barwnika monoazowego (otrzymanego przez sprzęganie kwasu 5-acetyloamino-1-aminobenzeno-2-sulfonowego z kwasem 1-(2',5'-dwuchlorofenilo)-3-metylo-5-pirazolon-4-sulfonowego i odszczepienie grupy acetylowej) poddaje się reakcji w znany sposób w wodnym roztworze z 18,5 częściami chlorku cyjanuru w celu otrzymania pochodnej dwuchlorotriazynowej. Do mieszaniny dodaje się roztwór 53,3 części kwasu 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksyfenyloamino)-antrachinono-2,2'-dwusulfonowego zubożonego węglanem sodowym i ogrzewa do temperatury 50°. Podczas kondensacji mieszaninę reakcyjną utrzymuje się przy słabo kwaśnej wartości pH, za pomocą wkraplania rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego. Po zakończonej kondensacji barwnik wysala się, odsącza i suszy. Barwnik rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem zielonym. Barwnik ten barwi włókno celulozowe w niebieskawo-zielonych odcieniach.

Podobne, reagujące z włóknem barwniki otrzymuje się z kwasów dwu- i trójsulfonowych podanych w kolumnie I poniższej tablicy, jeśli kwasy te traktuje się środkami acylującymi wymienionymi w kolumnie II tej tablicy według sposobu opisanego w przykładzie. Otrzymane reaktywne barwniki barwią bawełnę w odcieniach niebieskich.

Tablica

|   | I                                                                               | II                                                                       |
|---|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 1 | kwas 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksyfenyloamino)-antrachinono-2,2'-dwusulfonowy | kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-2',5'-dwusulfonowy       |
| 2 | „                                                                               | kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-2'-karboksy-5'-sulfonowy |
| 3 | kwas 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksyfenyloamino)-antrachinono-2,2'-dwusulfonowy | kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-2'-karboksylowy          |
| 4 | „                                                                               | 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyna                               |

|    | I                                                                                 | II                                                                           |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 5  | 5 kwas 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksyfenyloamino)-antrachinono-2,2'-dwusulfonowy | kwas 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-2'-względnie-4'-sulfonowy    |
| 13 | 6 „                                                                               | kwas 2,4-dwuchloro-6-(4'-hydroksyfenyloamino)-1,3,5-triazyno-3'-karboksylowy |
| 15 | 7 „                                                                               | kwas 2,4-dwuchloro-6-(2'-metylofenyloamino)-1,3,5-triazyno-4'-sulfonowy      |
| 20 | 8 „                                                                               | 2,4-dwuchloro-6-morfolino-1,3,5-triazyna                                     |
| 25 | 9 „                                                                               | 2,4-dwuchloro-6-(β'-hydroksyetyloamino)-1,3,5-triazyna                       |
| 30 | 10 „                                                                              | 2,4,6-trójkloro-5-bromopirymidyna                                            |
| 35 | 11 „                                                                              | 2,4,6-trójkloropirymidyna                                                    |
| 40 | 12 „                                                                              | 2,4,6-trójbromopirymidyna                                                    |
| 45 | 13 „                                                                              | chlorek kwasu 4,5-dwuchloropirydazonylo-6-propionowego                       |
| 50 | 14 „                                                                              | chlorek kwasu 2,3-dwuchlorochinoksalino-6-karboksylowego                     |
| 55 | 15 „                                                                              | chlorek kwasu 1,4-dwuchloroftalazyno-6-karboksylowego                        |
| 60 | 16 „                                                                              | chlorek kwasu 2,4-dwuchlorochinazolino-karboksylowego                        |
| 65 | 17 „                                                                              | chlorek kwasu 2,6-dwuchloropirymidyno-4- lub -5-karboksylowego               |
|    | 18 „                                                                              | chlorek kwasu 2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowego                          |
|    | 19 „                                                                              | chlorek kwasu 3,6-dwuchloropirydazy-nokarboksylowego                         |
|    | 20 „                                                                              | 2-metylosulfonylo-4-chloro-6-metylopirymidyna                                |
|    | 21 „                                                                              | 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylopirymidyna                           |
|    | 22 „                                                                              | chlorek kwasu β-chloropropionowego                                           |
|    | 23 „                                                                              | chlorek kwasu akrylowego                                                     |

|    | I                                                                                    | II                                                            |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 24 | kwask 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksy-fenyloamino)-antrachinono-2,2'-dwusulfonowy    | chlorek kwasu $\beta$ -fenylosulfonylopropionowego            |
| 25 | "                                                                                    | chlorek kwasu 2-chlorobenzotiazolo-6-karboksylowego           |
| 26 | "                                                                                    | kwask 2,4-dwuchloropirymidyno-5-sulfonowy                     |
| 27 | "                                                                                    | 2,4-dwuchloro-6-amino-1,3,5-triazyna                          |
| 28 | "                                                                                    | 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyna                    |
| 29 | "                                                                                    | kwask 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-3'-sulfonowy |
| 30 | "                                                                                    | chlorek cyjanuru                                              |
| 31 | "                                                                                    | chlorek kwasu 2,3'-dwuchlorochinoksali-no-6-karboksylowego    |
| 32 | kwask 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksy-fenyloamino)-antrachinono-2,6,2'-trójsulfonowy | 2,4,6-trójdichloropirymidyna                                  |
| 33 | kwask 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksy-fenyloamino)-antrachinono-2,6,2'-trójsulfonowy | 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylo-pirymidyna           |
| 34 | "                                                                                    | chlorek kwasu 2-chlorobenzotiazolo-6-karboksylowego           |
| 35 | kwask 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksy-fenyloamino)-antrachinono-2,5,2-trójsulfonowy  | 2,4-dwuchloro-6-amino-1,3,5-triazyna                          |
| 36 | "                                                                                    | 2,4-dwuchloro-6-fenyloaminotriazyna                           |
| 37 | "                                                                                    | kwask 2,4-dwuchloro-6-fenyloaminotriazyno-3-sulfonowy         |
| 38 | "                                                                                    | bromek cyjanuru                                               |
| 39 | "                                                                                    | chlorek kwasu 2,3'-dwuchlorochinoksali-no-6-karboksylowego    |
| 40 | "                                                                                    | 2,4,6-trójdichloropirymidyna                                  |
| 41 | "                                                                                    | 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylo-pirymidyna           |
| 42 | kwask 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksy-fenyloamino)-antrachinono-2,5,2-trójsulfonowy  | 2,4,5,6-czterochloropirymidyna                                |

|    | I                                                                                                               | II                                                            |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 43 | mieszanina kwasów 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksyfenyloamino)-antrachinono-2,5,2'- oraz -2,8,2'-trójsulfonowych | 2,4-dwuchloro-6-amino-1,3,5-triazyna                          |
| 44 | "                                                                                                               | 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyna                    |
| 45 | "                                                                                                               | kwask 2,4-dwuchloro-6-fenyloamino-1,3,5-triazyno-3'-sulfonowy |
| 46 | "                                                                                                               | chlorek cyjanuru                                              |
| 47 | mieszanina kwasów 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksyfenyloamino)-antrachinono-2,5,2'- oraz -2,8,2'-trójsulfonowych | chlorek kwasu 2,3'-dwuchlorochinoksali-no-6-karboksylowego    |
| 48 | "                                                                                                               | 2,4,6-trójdichloropirymidyna                                  |
| 49 | "                                                                                                               | 2-metylosulfonylo-4,5-dwuchloro-6-metylo-pirymidyna           |
| 50 | kwask 1-amino-4-(4'-amino-6'-karboksy-fenyloamino)-antrachinono-2,6,2'-trójsulfonowy                            | 2,4-dwuchloro-6-metoksytriazyna                               |
| 51 | "                                                                                                               | 2,4-dwuchloro-6-fenoksytriazyna                               |
| 52 | "                                                                                                               | 2,4-dwuchloro-6-fenylotriazyna                                |

Przykład X. 41,1 części kwasu 5-acetyloamino-2-amino-3-sulfobenzoesowego rozpuszcza się w 300 częściach wody, za pomocą dodania wodorotlenku sodowego aż do uzyskania roztworu o odczynie obojętnym, po czym dodaje się 40,4 części kwaśnego 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonianu sodowego, 20 części wodorowęglanu sodowego, 10 części węglanu sodowego, 2 części chlorku miedziowego i 2 części miedzi w proszku i miesza w temperaturze 75—80° aż do zaniku kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego. Następnie mieszaninę reakcyjną zakwasza się kwasem solnym i dodaje chlorkiem sodowym. Wytrącony barwnik o wzorze 6, wyodrębnia się przez odsączenie i przemycwa roztworem chlorku sodowego zakwaszonym kwasem solnym. Otrzymany barwnik barwi wełnę z kwaśnej kąpieli w odcieniu czerwono-niebieskim.

Pastę barwnika rozpuszcza się w 200 częściach wody i po dodaniu 200 części stężonego kwasu solnego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną aż do całkowitego zmydlenia barwnika. Po ochłodzeniu barwnik oddziela się przez sączenie i przemycwa roztworem chlorku sodowego zakwaszonym kwasem solnym. Tak otrzymany barwnik odpowiada właściwościom barwnika opisanego w przykładzie I ustęp I.

Przepisy barwienia dla barwników reagujących z włóknem:

A: 2 części barwnika rozpuszcza się w 100 częściach wody. Otrzymanym roztworem nasycza się tkaninę bawełnianą w napawarce po czym odciska się nadmiar cieczy do uzyskania 75% przyrostu pierwotnego ciężaru materiału.

Tak zaimpregnowany materiał suszy się, a następnie wysycza w temperaturze pokojowej roztworem, który zawiera na litr 10 g wodorotlenku sodowego i 300 g chlorku sodowego a następnie odciska pozostawiając w tkaninie 75% cieczy i w ciągu 60 sekund paruje w temperaturze 100–101°, po czym płucze, traktuje 0,5%-owym roztworem wodorowęglanu sodowego, ponownie płucze i w ciągu 15 minut namydla w 0,3% roztworze środka piorącego pozbawionego jonów, w temperaturze wrzenia, znów płucze i suszy.

B: rozpuszcza się 2 części barwnika w 4000 częściach wody, dodaje 10 części krystalicznego siarczanu sodowego i do tak uzyskanej kąpieli barwiącej wprowadza się w temperaturze  $45^{\circ} \pm 5^{\circ}$  100 części dobrze zwilżonej wełny. Następnie dodaje się 2 części 40% kwasu octowego i doprowadza w ciągu pół godziny do wrzenia, a następnie barwi 45 minut w temperaturze wrzenia. Po zakończeniu barwienia wełnę płucze się zimną wodą i suszy. Uzyskane wybarwienia są odporne na pranie i dobrze odporne na światło.

Przykład XI. 25,5 części kwasu 2,5-dwuaminobenzeno-3-sulfonowego rozpuszcza się w 300 częściach wody za pomocą dodania wodorotlenku sodu, aż do uzyskania roztworu o obojętnym odczynie, po czym dodaje się 40,4 części soli sodowej kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego, 20 części kwaśnego węglanu sodu, 10 części węglanu sodu, 2,5 części krystalicznego siarczanu miedzi i 1 część brązu miedzi i mieszając ogrzewa w temperaturze  $50^{\circ} \pm 2^{\circ}$  aż do zaniku kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego. Następnie mieszaninę reakcyjną zakwasza się kwasem solnym i zadaje małą ilość chlorku sodu, wytrącając barwnik o wzorze 4 w postaci kwaśnej soli sodowej. Wytrącony barwnik wyodrębnia się przez odsączenie i ewentualnie oczyszcza drogą ponownego rozpuszczenia w wodzie i wytrącenia chlorkiem sodu.

Z 53,3 części otrzymanego barwnika i 1000 części wody wytwarza się obojętny roztwór za pomocą wodorotlenku sodu do którego dodaje się następnie 103 części bezwodnika kwasu octowego i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 0–5°C, przy utrzymaniu wartości  $\text{pH} = 5-6$ . Po zakończeniu kondensacji roztwór doprowadza się do odczynu o wartości  $\text{pH} = 7$ , za pomocą węglanu sodu i wyodrębnia wytworzony barwnik drogą wysolenia i filtracji. Uzyskaną pastę barwnika suszy się pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 40°. Barwnik ten wybarwia wełnę w czystych niebieskich odcieniach o bardzo dobrych własnościach odpornościowych.

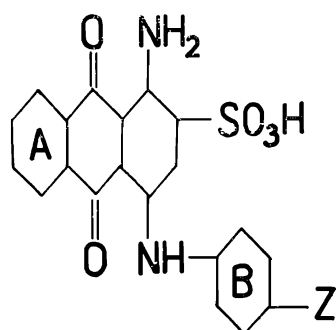
Jeżeli zamiast bezwodnika kwasu octowego użyje się w powyższym przykładzie równomolarnie ilości bezwodnika kwasu propionowego, bezwodnika kwasu chloromaleinowego lub bezwodnika kwasu chlorokrotonowego wówczas uzyskuje się barwniki dające również niebieskie wybarwienia ale o jeszcze lepszych własnościach odpornościowych.

#### Zastrzeżenia patentowe

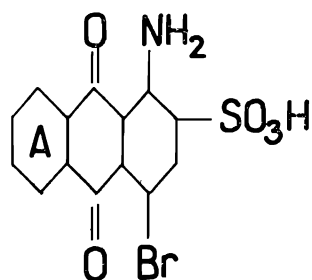
1. Sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych o wzorze 1, w którym Z oznacza grupę aminową, zwłaszcza reaktywną grupę acyloaminową, a pierścień benzenowy oznaczony symbolem B zawiera jedną grupę karboksylową i jedną grupę sulfonową usytuowane w obu położeniach orto lub w obu położeniach meta w stosunku do podstawnika Z, zaś pierścień oznaczony symbolem A ewentualnie zawiera grupę sulfonową, **znamienny tym**, że antrachinon o wzorze 2, kondensuje się z aminą o wzorze 3, w których to wzorach symbole A, Z, i B mają wyżej podane znaczenie, korzystnie stanowiącą kwas 1,4-dwuamino-2-karboksybenzeno-6-sulfonowy, w stosunku molowym jak 1 : 1 i otrzymany izomer barwnika o wzorze 4 ewentualnie po wyodrębnieniu z mieszaniny izomerów ewentualnie acyluje środkiem acylującym zdolnym do wytworzenia z pierwszorzędowymi grupami aminowymi barwnika, grup reaktywnych w stosunku do włókna, przy czym w przypadku acylowania chlorkiem lub bromkiem cyjanuru w otrzymanej dwuchlorowcotriazynowej pochodnej barwnika wymienia się jeden atom chlorowca na grupę aminową, zwłaszcza grupę sulfofenyloaminową i/lub karboksyfenyloaminową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek acylujący zdolny do wytworzenia z pierwszorzędowymi grupami aminowymi barwnika grup reaktywnych do włókna, stosuje się chlorek kwasu dwuchlorochinazolinokarboksylowego lub dwuchlorochinazolinosulfonowego, chlorek kwasu 2-chlorobenzotiazolokarboksylowego lub 2-chlorobenzotiazolosulfonowego, a zwłaszcza halogenek kwasu dwuhalogenopropionylowego lub kwasu  $\alpha$ -halogenoakrylowego, lub halogenek kwasu dwuchlorochinoksalinosulfonowego, lub halogenek kwasu dwuchlorochinoksalinosulfonowego, pirymidyny zawierające labilne atomy chlorowca i/lub grupy sulfonowe takie jak dwu- lub trójsulfonylpirymidyny, trój- lub czterohalogenopirymidyny lub zwłaszcza dwu i trójhalenotriazyny.

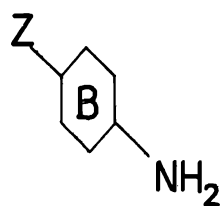
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że kondensację pochodnej antrachinonu, z kwasem 1,4-dwuamino-2-karboksybenzeno-6-sulfonowym prowadzi się podczas ciągłego zobojętniania powstającego kwasu mineralnego zasadą, przy wartości  $\text{pH} = 6,5-8,5$ .



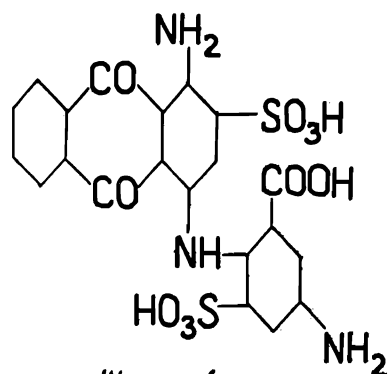
Wzór 1



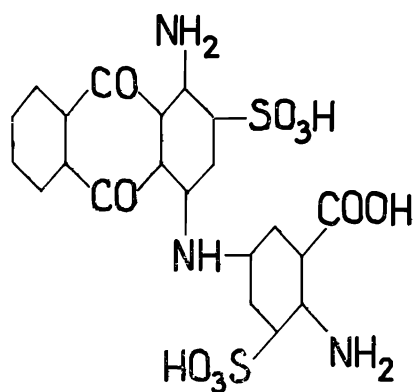
Wzór 2



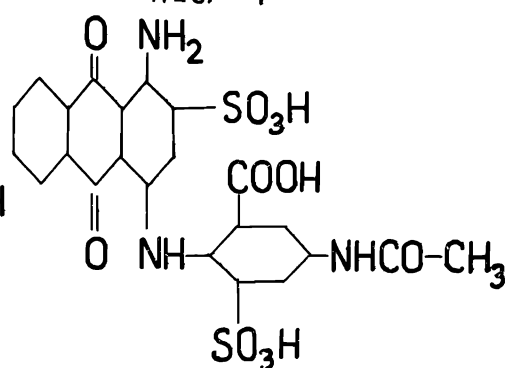
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6