

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64 176

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 22 a, 1/34

Zgłoszono: 13.VII.1967 (P 121 680)

Pierwszeństwo: 13.VII.1966 Szwajcaria

MKP C 09 b, 1/34

Opublikowano: 20.XII.1971

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych

1

Wynalazek dotyczy nowych barwników antrachinonowych umożliwiających uzyskanie cennych niebiesko-zielonkawych wybarwień.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników szeregu antrachinonu o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza resztę alifatyczną, reaktywną w stosunku do włókna, korzystnie nienasyconą resztę acylową o 2—3 atomach węgla związaną poprzez grupę —CO— z mostkiem —NH—, zwłaszcza resztę α -bromoakrylową.

Z opisu patentowego nr. 57527 znane są niebiesko-zielonkawe barwniki antrachinonowe o budowie podobnej do barwników według wynalazku ale różniące się tym, że zawierają jedną grupę sulfonową.

Stwierdzono, że barwniki antrachinonowe zawierające 2 grupy sulfonowe umożliwiają uzyskanie szczególnie cennych wybarwień niebieskich w znacznie intensywniejszych odcieniach zielonkawych. Podobne wybarwienia ale o znacznie stłumionych odcieniach można uzyskać przy stosowaniu 1,4-pochodnych chinizaryny.

Wadą barwników chinizarynowych jest jednak sposób ich wytwarzania wymagający stosowania organicznych rozpuszczalników lub konieczność uprzedniego przeprowadzania chinizaryny w leuko-związek w celu uzyskania związku rozpuszczalnego w wodzie.

Sposób według wynalazku polega na tym, że barwnik antrachinonowy o wzorze 2, w którym Z

2

oznacza atom wodoru poddaje się reakcji sulfonowania w położeniu 2 grupy aminofenyloaminowej, za pomocą kwasu siarkowego zawierającego wolny SO_3 wytworzony związek acyluje się następnie halogenkiem lub bezwodnikiem kwasu karboksy-
5 wego o 2—3 atomach węgla, zawierającego reaktywną do włókna, korzystnie nienasyconą resztę acylową, zwłaszcza resztę kwasu α -bromoakrylowego, do wytworzenia barwnika o wzorze 1, w którym X ma wyżej podane znaczenie, przy czym
10 w przypadku otrzymania barwnika o wzorze 1 odpowiadającego wzorowi 3, w którym Y' oznacza atom chlorowca, zaś Y oznacza atom wodoru lub atom chlorowca, związek ten ewentualnie poddaje
15 się działaniu alkali w celu odszczerpienia halogenowodoru.

Jako środki acylujące można stosować np. bezwodniki lub zwłaszcza halogenki kwasów α , β -dwuchloropropionowego lub α , β -dwubromopropiononowego, halogenki kwasu akrylowego, halo-
20 genki kwasu halogenoakrylowego na przykład chlorek α -bromoakrylowy.

Stosowany jako produkt wyjściowy barwnik antrachinonowy można wytworzyć np. z kwasu
25 1-amino- 4-/4'-acyloaminofenyloamino/-antrachinono-2,5-, -2,8- lub zwłaszcza -2,6- lub -2,7-dwusulfonowego względnie ich mieszanin, według francuskiego opisu patentowego nr 1.079.795 i następne zmydlenie lub drogą bezpośredniego sulfonowania
30 kwasu 1-amino- /4'-aminofenyloamino /-antrachino-

no-2,5-, -2,6 lub 2,8-dwusulfonowego lub przez kondensację kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2,5-, -2,6-, -2,7- lub -2,8-dwusulfonowego z kwasem 4-acetaminoanilino-2-sulfonowych i następnie zmydlenie.

Sposobem według wynalazku acylowanie wymienionego barwnika antrachinonowego podanymi wyżej bezwodnikami lub halogenkami prowadzi się korzystnie w obecności środka wiążącego kwas, jak octan sodowy, wodorotlenek sodowy lub węglan sodowy, zwłaszcza w środowisku wodnym. Często korzystnie stosuje się nadmiar środka acylującego i acylowanie prowadzi się zwłaszcza przy wartości pH=5 — 8.

Barwniki o wzorze 1 można również wytworzyć jeżeli w barwniku o wzorze 4, w którym Z oznacza resztę jednohalogenopropionylową lub resztę acylową, zastąpi się atom bromu w pozycji 2 grupą sulfonową, przez traktowanie w zwykły sposób np. siarczynem sodu.

Barwniki o wzorze 1 wytworzone sposobem według wynalazku i jego odmian stanowią nowe cenne barwniki, szczególnie odpowiednie do barwienia i drukowania najrozmaitszych materiałów, zwłaszcza polihydroksylowanych materiałów o strukturze włóknistej, naturalnej i regenerowanej celulozy, materiałów tekstylnych zawierających azot lub jedwab, wełna i syntetyczne włókna sztuczne z superpoliamidów i superpoliuretanów. Barwniki te wykazują dobrą odporność na obróbkę moką.

Przy barwieniu wełny i włókien z superpoliamidów w celu polepszenia zdolności wyrównywania zaleca się stosowanie środka wyrównującego zwłaszcza produkty przyłączenia tlenu etylenu np. do aminy oleilowej lub do amidu kwasu łojowego.

Barwniki wytwarzane według wynalazku mogą być np. nanoszone na włókna celulozowe metodą bezpośredniego barwienia, drukowania lub tak zwanym sposobem napawania, a następnie utrwalane na włóknie przez ogrzewanie i traktowanie alkaliami.

W celu polepszenia trwałości zaleca się tak otrzymane wybarwienia i druki poddawać dokładnemu płukaniu w zimnej i gorącej wodzie ewentualnie z dodatkiem środka działającego dyspergująco i ułatwiającego dyfuzję. Wybarwienia i druki otrzymane takim sposobem odznaczają się szczególnie czystością odcieni, bardzo dobrą trwałością na światło i wybitną odpornością na obróbkę na mokro.

W niżej podanych przykładach części oznaczają części wagowe, o ile nie podano inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 53,1 części kwasu 1-amino-4-(4'-acet-aminofenyloamino)-antrachinono-2, 6-dwusulfonowy rozpuszcza się w temperaturze pokojowej w 540 częściach kwasu siarkowego o zawartości 7,5% wolnego SO₃ i miesza w ciągu 4 godzin w temperaturze 43—47°. Otrzymany roztwór, mieszając intensywnie wlewa się do 2000 części 20% roztworu chlorku sodowego i wytrącony barwnik odsąca i przemywa 20%-wym chlorkiem sodowym.

Otrzymaną pastę barwnika zawiesza się w 400 częściach 10%-wego roztworu kwasu solnego

i utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 15 godzin na skutek czego barwnik ulega rozpuszczeniu. Po ochłodzeniu z roztworu krystalizuje zmydlony barwnik. Po odsączeniu i przemyciu rozcieńczonym roztworem kwasu solnego uzyskuje się barwnik o wzorze 5.

Pastę barwnika zawiesza się w 2000 częściach wody i uzyskaną zawiesinę doprowadza do pH o wartości 7 za pomocą rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego, po czym do zubożonego roztworu, ochłodzonego do temperatury 0—5° dodaje się 40 części wodorowęglanu sodowego, a następnie mieszając wkrapla w ciągu 4 godzin 53 części chlorku α, β-dwubromopropionylowego.

Po zakończeniu acylowania barwnik wytrąca się za pomocą chlorku sodu, a następnie odsąca i suszy w temperaturze 80—90°. Otrzymuje się barwnik w postaci ciemnoniebieskiego proszku, który rozpuszcza się w wodzie z intensywnie niebieskim zabarwieniem, a w stężonym kwasie siarkowym z przytłumionym zabarwieniem wiśniowo-czerwonym.

Barwnik barwi wełnę z kąpieli słabo zakwaszonej kwasem octowym w odcieniu zielonkawo-niebieskim o bardzo dobrej odporności na światło i obróbkę moką.

Przykład II. Do roztworu 78,7 części pochodnej dwubromopropionylowej otrzymanej według przykładu I, w 500 częściach wody, ochłodzonego przez dodanie lodu do temperatury 10° dodaje się 12 części objętościowych 10N roztworu wodorotlenku sodowego i po 30 minutach mieszania w temperaturze 10—15° roztwór zubożnia przez dodanie około 10 części objętościowych 2N roztworu kwasu solnego. Następnie do roztworu dodaje się chlorku sodu a wydzielony barwnik odsąca i suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60—70°. Otrzymany dobrze rozpuszczalny w wodzie barwnik barwi wełnę w zielonkawo-niebieskim odcieniu o równie dobrych właściwościach odpornościowych.

Przykład III. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie I ale z tą różnicą, że zamiast 53 części chlorku α, β-dwubromopropionylowego stosuje się 27 części chlorku chloroacetylul.

Sposobem tym otrzymuje się barwnik o właściwościach bardzo podobnych do opisanego w przykładzie I.

Przykład IV. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie I ale z tą różnicą że jako produkt wyjściowy stosuje się izomeryczne kwasy 1-amino-4-(4'-acetoaminofenyloamino)-antrachinono-2,5-dwusulfonowe lub kwasy 1-amino-4-(4'-acetaminofenyloamino)-antrachinono-2, 8-dwusulfonowe lub mieszaninę tych dwu kwasów sulfonowych. Otrzymane barwniki mają bardzo podobne właściwości.

Barwniki te o szaroniebieskim zabarwieniu rozpuszczają się w wodzie z niebieskim zabarwieniem, a w stężonym kwasie siarkowym dają zabarwienie czysto rubinowoczerwone i barwią wełnę z kąpieli słabo zakwaszonej kwasem octowym o odcieniu niebieskim o bardzo dobrych właściwościach odpornościowych. Wybarwienia uzyskane za pomocą tych barwników w porównaniu z wy-

barwieniami uzyskanymi barwnikami wytworzonymi według przykładu I odznaczają się nieco zielniejszym odcieniem.

Przykład V. Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie I ale z tą różnicą, że zamiast kwasu 1-amino-4-(4'-acetaminofenyloamino)-
5 -antrachinono-2,6-dwusulfonowego stosuje się izomer 2,7-dwusulfonowy. Otrzymuje się izomeryczny barwnik reaktywny w postaci niebiesko-czarnego proszku, rozpuszczalny w wodzie z intensywnie niebieskim zabarwieniem, a w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem fioletowym. Z kąpieli słabo zakwaszonej kwasem octowym wełnę uzyskuje się podobne niebieskie wybarwienia o stałym czerwonym odcieniu o bardzo dobrej odporności na światło i na obróbkę moką.

Przepis barwienia: do kąpieli farbiarskiej, zawierającej w 3000 częściach wody 10 części kryształicznego siarczanu sodowego, 6 części 10% roztworu kwasu octowego, 0,5 części niżej opisanego produktu reakcji oleiloaminy z tlenkiem etylenu, oraz 2 części barwnika, wprowadza się w temperaturze 50—80° 100 części przędzy wełnianej. W ciągu pół godziny ogrzewa się kąpiel do wrzenia a następnie farbuje się 1 godzinę przy utrzymywaniu kąpieli w stanie wrzenia, po czym wełnę się płucze i suszy.

Wytwarzanie produktu przyłączenia: 100 części technicznej oleiloaminy zadaje się 1 częścią doskonale rozdrobnionego sodu i ogrzewa do temperatury 140°. Następnie w temperaturze 135—140° wprowadza się tlenek etylenu i z chwilą rozpoczęcia reakcji obniża temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 120—125° i wprowadzanie tlenu etylenu prowadzi aż do przyłączenia 113 części tlenu etylenu. Otrzymany produkt reakcji jest praktycznie całkowicie rozpuszczalny w wodzie.

Przepis drukowania: 2 części barwnika otrzymanego według przykładu I miesza się z 20 częściami mocznika, a następnie rozpuszcza w 28 częściach

wody i miesza z 40 częściami 5% roztworu algianu sodu. Następnie dodaje się jeszcze 10 części 10% roztworu węglanu sodowego i uzyskaną drukarską farbą drukuje tkaninę bawełnianą na drukarce Rouleaux, po czym uzyskany druk suszy i paruje w ciągu 60 sekund w temperaturze 140°. Po zakończeniu procesu tkaninę płucze się dokładnie zimną i gorącą wodą i suszy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych o wzorze 1, w którym X oznacza resztę alifatyczną, reaktywną w stosunku do włókna, korzystnie nienasyconą resztę acylową o 2—3 atomach węgla, związaną z mostkiem -NH- poprzez grupę -CO- zwłaszcza resztę α -bromoakrylową, **znamienny tym**, że barwnik antrachinonowy o wzorze 2, w którym Z oznacza atom wodoru poddaje się reakcji sulfonowania, w położeniu 2 grupy aminofenyloaminowej, za pomocą kwasu siarkowego zawierającego wolny SO₃, a następnie acyluje halogenkiem lub bezwodnikiem alifatycznego kwasu karboksylowego o 2—3 atomach węgla, zawierającego reaktywną do włókna, korzystnie nienasyconą resztę acylową, zwłaszcza resztę kwasu α -bromoakrylowego, do wytworzenia barwnika o wzorze 1, w którym X ma wyżej podane znaczenie a ewentualnie otrzymany barwnik w postaci związku o wzorze 3, w którym Y' oznacza atom chlorowca, zaś Y oznacza atom wodoru lub atom chlorowca ewentualnie poddaje się działaniu alkali do odszczepienia halogenowodoru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcji acylowania poddaje się mieszaninę kwasu 1-amino- 4-(4'-aminofenyloamino)-antrachinono- 2, 2', 5-trójsulfonowego z kwasem -2,2', 8-trójsulfonowym, albo mieszaninę kwasu 1-amino-4-(4'-aminofenyloamino)-antrachinono-2, 2', 6 z kwasem -2, 2', 8-trójsulfonowym.

