



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57527

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08. XI. 1966 (P 117 253)

Pierwszeństwo: 11. XI. 1965 Szwajcaria

Opublikowano: 25. VI. 1969

Kl. 22 ^{a, 1/28} ~~1, 8/62~~

MKP C 09 b ^{1/28}

UKD

Właściciel patentu: Ciba Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania barwników antrachinonowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych barwników szeregu antrachinonu o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza resztę dwuchlorowcopropionylową lub chlorowcoakrylową przyłączoną do mostka NH poprzez grupę — CO.

Według wynalazku wytwarzanie tych barwników dokonuje się w ten sposób, że barwnik antrachinonowy o wzorze 2 acyluje się halogenkiem lub bezwodnikiem kwasu dwuchlorowcopropionowego lub chlorowcoakrylowego, przy czym jeśli jako środek acylujący stosuje się halogenek lub bezwodnik kwasu dwuchlorowcopropionowego, to otrzymany produkt o wzorze 3, w którym Y i Y' oznaczają atom chlorowca ewentualnie w celu odszczepienia chlorowcowodoru traktuje się alkaliem, lub w barwniku o wzorze 4, w którym X ma wyżej podane znaczenie wprowadza się grupę sulfonową w położenie 2' przez traktowanie w znany sposób na przykład siarczynem sodu. Jako środek acylujący brany jest pod uwagę na przykład chlorek kwasu α -bromoakrylowego.

Wyjściowy barwnik antrachinonowy można na przykład wytwarzać według francuskiego opisu patentowego nr 1079795 przez zmydlenie lub przez bezpośrednie sulfonowanie kwasu 1-amino-(4'-amino-fenylamino)-antrachinono-2-sulfonowego lub przez kondensację kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego z kwasem 4-acetoaminoanilino-2-sulfonowym, a następnie zmydlenie.

Według wynalazku acylowanie wymienionego

2

wyżej barwnika antrachinonowego za pomocą bezwodników lub halogenków prowadzi się korzystnie w obecności środka wiążącego kwas, takiego jak octan sodowy, wodorotlenek sodowy lub węglan sodowy, korzystnie w wodnym środowisku. Często korzystnie jest stosować nadmiar środka acylującego i prowadzić acylowanie przy wartości $\text{pH} = 5-8$.

Otrzymane wyżej wymienionym sposobem produkty są nowe i stanowią wartościowe barwniki, odpowiednie do barwienia i drukowania różnych materiałów, zwłaszcza polihydroksylowanych materiałów o budowie włóknistej, naturalnej lub regenerowanej celulozy i zawierających azot materiałów tekstylnych, takich jak jedwab, wełna, syntetyczne włókna z poliamidów lub polieuretanów. Wykazują one dobrą odporność wybarwień na obróbkę moką, zwłaszcza bardzo dobrą zdolność wyrównywania, co jest szczególnie korzystnym przy barwieniu złożonym.

Barwniki według wynalazku można nanosić na przykład na włókna celulozowe bezpośrednią metodą farbowania, sposobem drukowania lub tak zwanego barwienia przez napawanie i utrwalanie na włóknach przez obróbkę cieplną i alkaliem. W celu polepszenia trwałości wybarwień korzystnie jest tak otrzymane wybarwienia lub druki gruntownie spłukać zimną lub gorącą wodą ewentualnie z dodatkiem środka dyspergującego i ułatwiającego dyfuzję. Otrzymane tymi metoda-

mi wybarwienia i druki oznaczają się szczególną czystością odcieni kolorów, bardzo dobrą odpornością na światło i wysokim stopniem odporności na obróbkę mokrą.

W następujących przykładach części oznaczają części wagowe, o ile nie jest zaznaczone ich inne znaczenie, przy czym stosunek między częściami wagowymi i objętościowymi jest taki jak między g i cm³. Procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 40,9 części kwasu 1-amino-4-(4'-aminofenyloamino)-antrachinono-2-sulfonowego rozpuszcza się w 290 częściach kwasu siarkowego, zawierającego 7,5% wolnego SO₃ w temperaturze 20° i roztwór miesza się w ciągu 20 godzin w temperaturze 45°. Następnie roztwór ten wlewa się do 1 200 części lodowatego 25% roztworu chlorku sodu podczas mieszania, wydzielony barwnik odsącza się, przemywa do odczynu obojętnego i suszy. Otrzymuje się ciemno niebieski proszek, który rozpuszcza się w wodzie z zabarwieniem niebieskim, w stężonym kwasie siarkowym z zabarwieniem bordo do brązowego. Izomer tego barwnika sulfonowany w położeniu 3 rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym z niebieskim zabarwieniem.

49 części tak otrzymanego kwasu 1-amino-4-(4'-aminofenyloamino)-antrachinono-2,2-dwusulfonowego rozpuszcza się w 500 częściach wody z dodatkiem 20 części objętościowych 10 n roztworu wodorotlenku sodowego dając obojętny roztwór.

Po dodaniu 11 części dwuwęglanu sodu powoli wkrapla się podczas mieszania 28 części chlorku α, β-dwubromopropionylowego, utrzymując mieszaninę reakcyjną wskutek oziębiania w temperaturze 18°. Po skończonym acylowaniu barwnik wypala się chlorkiem sodowym, oddziela przez filtrowanie i suszy w temperaturze 80°. Otrzymuje się granatowy proszek, który rozpuszcza się w wodzie i barwi wełną, dając wybarwienie niebieskie odporne na obróbkę na mokro.

Przykład II. 70,3 części otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I pochodnej dwubromopropionylowej rozpuszcza się w 500 częściach wody, roztwór oziębia się do temperatury 10° przez dodanie lodu, 12 częściami objętościowymi 10 n roztworu wodorotlenku sodu doprowadza się pH do wartości 12—13, miesza w ciągu 20 minut w temperaturze 15° i zobojętnia około 10 częściami objętościowymi 2 n kwasu solnego do wartości pH = 7. Następnie wysala się chlorkiem sodowym, wytrącony produkt odsącza i suszy w próżni w temperaturze 70°. Otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie barwnik, który wybarwia wełnę na niebiesko, dając trwale odporne na obróbkę mokrą wybarwienie.

Przykład III. 40,9 części kwasu 1-amino-4-(4'-aminofenyloamino)-antrachinono-2-sulfonowego rozpuszcza się w 800 częściach wody z dodatkiem

10 części objętościowych 10 n roztworu wodorotlenku sodowego w celu zobojętnienia roztworu. Do roztworu wkrapla się w ciągu jednej godziny roztwór 26 części chlorku α, β-dwubromopropionylu w 50 częściach objętościowych acetonu, przy czym przez dodanie 2 n roztworu wodorotlenku sodu uzyskuje się wartości pH = 8 mieszaniny reakcyjnej.

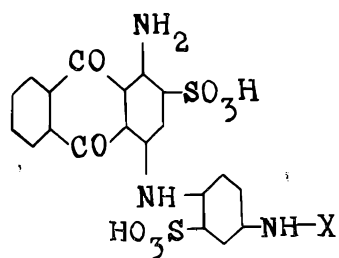
Po zakończeniu acylowania barwnik wydziela się za pomocą chlorku sodu całkowicie oddziela przez odsączenie i suszy w temperaturze 80°. 52,1 części tak otrzymanej soli sodowej barwnika rozpuszcza się w 290 częściach kwasu siarkowego zawierającego 7,5% wolnego SO₃ w temperaturze pokojowej po czym roztwór ogrzewa się w ciągu 40 godzin do temperatury 45°, podczas mieszania. Następnie roztwór wlewa się do 1 200 części lodowatego 25% roztworu chlorku sodowego podczas mieszania, wydzielony barwnik odsącza, przemywa do odczynu obojętnego i rozpuszcza w 500 częściach wody. Roztwór zadaje się 15 częściami 10 n roztworu wodorotlenku sodowego, miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 40°, doprowadza dodając około 5 części 30% roztworu kwasu solnego do wartości pH = 7, przy czym barwnik po dodaniu chlorku sodu wydziela się całkowicie, wówczas odsącza się go i suszy w temperaturze 80°. Otrzymany barwnik barwi wełnę nadając jej odcień niebieski odporny na obróbkę mokrą.

Barwniki o podobnych właściwościach otrzymuje się, gdy zamiast chlorku α, β-dwubromopropionylu stosuje się w odpowiedniej ilości chlorek α, β-dwuchloropropionylu.

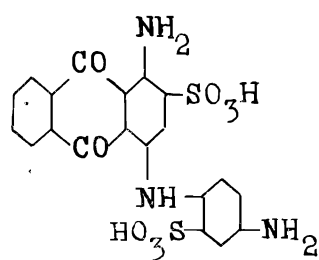
Otrzymany barwnik daje również na bawełnie wartościowe druki i wybarwienia za pomocą sposobu, w którym stosuje się siarczan amonowy lub metodą fulardowania.

Zastrzeżenie patentowe

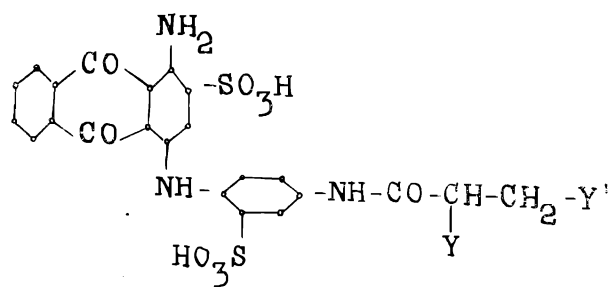
Sposób wytwarzania barwników antrachinonowych o wzorze 1, w którym X oznacza resztę dwuchlorowcopropionylową lub chlorowcoakrylową połączoną z mostkiem — NH poprzez grupę — CO, znamienny tym, że barwnik o wzorze 2 acyluje się halogenkiem lub bezwodnikiem kwasu dwuchlorowcopropionowego lub chlorowcoakrylowego, przy czym jeśli stosuje się jako środek acylujący halogenek lub bezwodnik kwasu dwuchlorowcopropionowego, to otrzymany produkt o wzorze 3, w którym Y' i Y oznacza atom chlorowca traktuje się ewentualnie alkaliem w celu odszczepienia chlorowcowodoru lub w barwniku o wzorze 4, w którym X ma wyżej podane znaczenie, wprowadza się grupę sulfonową przez traktowanie w znany sposób na przykład siarczynem sodu.



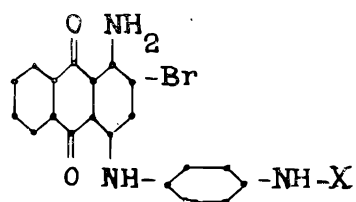
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4