



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.05.1969 (P. 133684)

Pierwszeństwo: 20.05.1968 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 15.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Kl. 22a,62/06

MKP C09b 62/06



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG. Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników antrachinonowych o ogólnym wzorze 1, w którym każdy z symboli a i b oznacza niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, zwłaszcza rodnik metylowy, Y oznacza grupę sulfonową, niskocząsteczkową rodnik alkilowy, zwłaszcza rodnik metylowy albo atom wodoru, X oznacza rodnik 4-chlorowco-1,3,5-triazyny związany z grupą NH w położeniu 6 poprzez atom węgla układu pierścieniowego, zawierający w położeniu 2 zetyfikowaną grupę wodorotlenową, a każdy z symboli n i m oznacza całkowitą wartość liczbowa nie większą od 2.

Sposobem według wynalazku nowe barwniki wytwarza się za pomocą kondensacji barwnika antrachinonowego o ogólnym wzorze 2, w którym a, b, Y, n i m mają wyżej podane znaczenie, z 4,6-dwuchlorowco-1,3,5-triazyną, zawierającą w położeniu 2 zetyfikowaną grupę wodorotlenową.

Jako 4,6-dwuchlorowco-1,3,5-triazynę zawierającą w pozycji 2 niskocząsteczkową zetyfikowaną grupę wodorotlenową stosuje się korzystnie 2-alkoksyetoksy-4,6-dwuchlorowcotriazynę, jak zwłaszcza 2-etoksyetoksy-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazynę, 2-alkoksypropyloksy-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazynę jak i 2-metoksyetoksy-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazynę.

Jako barwniki antrachinonowe stosuje się barwniki o wzorze 2, w którym podstawniki a i b są

2

jednakowe. Takimi barwnikami są na przykład: kwas 1-amino-4-/4'-amino-2',3',5',6',-czterometylofenyloamino-antrachinono-2-sulfonowy, kwasy 1-amino-4-/4'-amino-2',3',5',6' -czterometylofenyloamino)-antrachinono-2,5,-2,6,-2,7- lub -2,8-dwusulfonowe, kwas 1-amino-4(3'-amino-2', 4', 6'-trójmetylofenyloamino)-antrachinono-2,5-dwusulfonowy i odpowiadający mu kwas -2,5, 6-trójsulfonowy jak i barwnik antrachinonowy o wzorze 5, w którym n oznacza wartość liczbową 1, o wzorze 5, w którym n oznacza wartość liczbową 2 oraz barwnik antrachinonowy o wzorze 6, w którym n oznacza wartość liczbową 1, a p oznacza wartość liczbową 2.

15 Jako 4,6-dwuchlorowco-1,3,5-triazyny, które w położeniu 2 zawierają zetyfikowaną grupę hydroksylową, można stosować do kondensacji z barwnikami antrachinonowymi np. produkty kondensacji chlorku lub bromku cyjanurowego ze związkami wodorotlenowymi, takimi jak: fenol, p-krezol-o-chlorofenol, metanol, etanol propanol-2, butanol-1, alkohol allilowy, alkohol propargilowy, 2-metoksy-i 2-etoksyetanol, 3-(1-metyloetoksy)-propanol-1, 2-metylopropanol-1, pentanol-1, 3-metylobutanol-1, 2-metylobutanol-1, heksanol-1, 2,2-dwumetylopentanol-1, 2-chloroetanol, 3-chloropropanol-1, 2-butoksyetanol-1, 3-metoksybutanol-1, 2-(2-metoksyetoksy)-etanol-1, 2-etoksy-etoksymetanol, 2-etylmerkaptometanol-1, 2-fenoksyetanol-1, 30 cykloheksylometano, 2-hydroksyetylooctan, alkohol

czterohydrofurfurylowy, 2-buten-1-ol, kwas glikolowy, 1-metylo-2-etoksyetanol, 1-metylo-2-metoksyetanol, butanol-2, heksanol-2, 1,3-dwuetylopropyl-2, 3-metylobutanol-2, cyklopentanol, cykloheksanol, dwumetylocykloheksanol, 3-hydroksyczterowodorofuran, alkohol benzylowy, pentanol-3, alkohol o-hydroksybenzylowy, alkohol p-metoksybenzylowy, alkohol 3-fenylalkilowy, kwas p-fenolo-lub o-fenolo-sulfonowy, kwas fenolo-2,4-dwasulfonowy, kwas fenolo-2-karboksyowy i inne.

Jeżeli eteryfikacji poddaje się aromatyczne związki wodorotlenowe, to proces wytworzenia eteru można prowadzić również i po kondensacji barwnika antrachinonowego z trójchlorowoctriazyną.

Zgodnie z wynalazkiem, kondensacja może być prowadzona zwykłym sposobem, np. w środowisku wodnym, z dodatkiem środków wiążących kwasy, takich jak wodorotlenek sodowy lub węglan sodowy.

Barwniki wytwarzane sposobem według wynalazku są barwnikami nowymi. Są to wartościowe barwniki odznaczające się dużą odpornością chemiczną. Mogą być stosowane do barwienia i drukowania najrozmaitszych materiałów na przykład wełny, a szczególnie jednak polihydroksylowanych materiałów o strukturze włóknistej, takich jak włókna zawierające celulozę, a mianowicie włókna syntetyczne z regenerowanej celulozy lub naturalnych substancji celulozowych, takich jak celuloza, len, a przede wszystkim bawełna. Nadają się one szczególnie do druku bawełny i regenerowanej celulozy np. wiskozowego włókna ciętego. Otrzymane druki utrwalają się doskonale metodą parowania, która polega na tym, że nadrukowany wyrób, po wysuszeniu, poddaje się krótkiemu działaniu, przeważnie w ciągu 1 — 2 minut, nasyconej pary wodnej o temperaturze 102 — 103°C. Otrzymane druki są czyste i odznaczają się szczególną intensywnością barwy.

W celu polepszenia odporności wybarwień na obróbkę moką, wskazane jest poddawać otrzymane wybarwienia i druki starannemu płukaniu zimną wodą, ewentualnie, z dodatkiem środka dyspergującego i przyspieszającego dyfuzję nie utrwalonych części barwnika.

Wybarwienia i druki otrzymane przy użyciu barwników o wzorze 1 odznaczają się szczególną czystością odcieni barwy, bardzo dobrą odpornością na działanie światła, doskonałą trwałością na obróbkę moką i wymywanie nie utrwalonych części barwnika.

Sposób według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady, w których o ile inaczej nie zaznaczono, procenty oznaczają procenty wagowe, a części — części wagowe. Przy czym między częściami wagowymi a objętościowymi zachodzi taki sam stosunek jaki jest między 1 gramem a 1 cm³.

Przykład I. 53,1 części barwnika o wzorze 3 miesza się z 1000 częściami wody i do otrzymanej zawiesiny dodaje wodorotlenku sodowego do uzyskania wartości pH 7. Otrzymany roztwór oziębia się do temperatury 0°C — 5°C i dodaje subtelną zawiesinę 18,5 części chlorku cyjanuru w 150 częściach wody z lodem. Wartość pH mieszaniny

reakcyjnej opada na około 2 i po 1 — 2 godzinach nastawia się ponownie na wartość pH-7, dodając około 50 części 2n wodorotlenku sodowego.

Do otrzymanego roztworu dwuchlorotriazynowego dodaje się następnie roztworu składającego się z 9,4 części fenolu, 50 części 2n roztworu wodorotlenku sodowego i 800 części wody. Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu nocy. Otrzymany barwnik wysala się chlorkiem sodowym i suszy pod obniżonym ciśnieniem. Tak otrzymanym produktem można barwić bawełnę na bardzo czysty niebieski kolor o czerwonym odcieniu.

Przykład II. 53,1 części barwnika, o wzorze 3 miesza się z 1000 częściami wody i nastawia wodorotlenkiem sodowym na wartość pH-7. Do otrzymanego roztworu dodaje się w temperaturze pokojowej subtelną zawiesinę 18 części, 2-metoksy-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazyny w 100 częściach wody z lodem. W czasie kondensacji utrzymuje się wartość pH 6 — 7 przez wkraplanie wodorotlenku sodowego. Po całkowitym zaacylowaniu grupy aminowej, otrzymany barwnik monochlorotriszynowy wysala się chlorkiem sodu. Następnie odsacza i suszy pod obniżonym ciśnieniem. Tak otrzymany produkt daje na bawełnie bardzo czyste niebieskie druki o czerwonym odcieniu.

Przykład III. 53,1 części barwnika o wzorze 3 miesza się z 500 częściami i nastawia wartość pH mieszaniny na 7. Do otrzymanego roztworu wkrapla się, w temperaturze pokojowej, w okresie około 1 godziny 25 części 6-(2-etoksy-etoksy)-2,4-dwuchloro-1,3,5-triazyny i przez jednoczesne wkraplanie ługu sodowego utrzymuje wartość 5 — 6. W celu dokończenia reakcji nastawia się wartość pH na 7 i ogrzewa mieszaninę reakcyjną jeszcze w ciągu 1 — 2 godzin w temperaturze 40 — 45°C do osiągnięcia pH 7 stałego w tej temperaturze.

Po dokonanym zaacylowaniu odprowadza się barwnik do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Tak otrzymany produkt daje na bawełnie bardzo czyste niebieskie druki o czerwonym odcieniu.

W przypadku zastosowania do acylacji barwnika o wzorze 3, zamiast 6-(2-etoksy-etoksy)-2,4-dwuchloro-1,3,5-triazyny, odpowiedniej ilości 6-etoksy-lub-6-(metyloetoksy)-2,4 dwuchloro-1,3,5-triazyny, otrzymuje się również barwniki barwiące bawełnę na niebiesko z czerwonym odcieniem.

Dalsze barwniki, barwiące bawełnę na czysty kolor niebieski z czerwonym odcieniem, otrzymuje się, zgodnie z przepisem zawartym w przykładzie III, stosując jako środek acylujący 2,4-dwuchloro-1,3,5-triazyny mające w położeniu 6 rodniki takie jak rodniki: cykloheksyloksylowy, 1-metylo-propyloksylowy, 1-etylopropyloksylowy, fenoksyloksylowy, butoksyloksylowy, propyloksylowy, 3-metoksy-propyloksylowy, 2-propyloksyloksylowy, 2-metoksyloksylowy, czterohydrofurfuryloksylowy, 2-(2-etoksy-etoksy)-etoksyloksylowy, propargiloksylowy, alililoksylowy, lub 1-metylo-2-metoksyetoksyloksylowy.

Przykład IV. 54,3 części barwnika o wzorze 4, (mieszanina kwasów 1-amino-4-)4'-amino-2',3',6'-czterometylo-fenylamino-(-antrachinono-2,6- i -2,7-dwusulfonowych) miesza się z 2500 częściami

wody i nastawia mieszaninę na wartość pH7. Otrzymany roztwór poddaje się reakcji z chlorkiem cyjanuru, jak podano w przykładzie I, a następnie z roztworem fenolanu sodowego. Tak otrzymany barwnik daje na bawełnie bardzo czysty niebieski druk o odcieniu zielonkawym.

Przykład V. Do obojętnego roztworu 54,5 części barwnika o wzorze 4 dodaje się 25 części 6-(2-etoksyetoksy)-2,4-dwuchloro-1,3,5-triazyny i wkraplając równocześnie wodorotlenek sodowy utrzymuje wartość pH 6—7. W celu dokończenia reakcji ogrzewa się mieszaninę w ciągu 1—3 godzin w temperaturze 40 — 45°C. Otrzymany barwnik wysala się chlorkiem sodowym, odsącza i suszy pod obniżonym ciśnieniem. Daje on bawełnie bardzo czysty niebieski druk o odcieniu zielonkawym.

Podobne barwniki, barwiące bawełnę na niebiesko, otrzymuje się jeżeli do kondensacji zamiast 6-(2-etoksyetoksy)-2,4-dwuchloro-1,3,5-triazyny stosuje się 6-(1-metyloetoksy)-lub 6-fenoksy-2,4-dwuchloro-1,3,5-triazynę.

Przykład VI. 2 części barwnika, otrzymanego zgodnie z podanymi przykładami, rozpuszcza się w 100 częściach wody z dodatkiem 0,5 części n-nitrobenzenosulfonianu sodowego. Otrzymanym roztworem nasycy się tkaninę bawełnianą do 75%-owego przyrostu wagi i suszy. Następnie nasycy się mieszaninę roztworem zawierającym w 1 litrze 5 g wodorotlenku sodowego i 300 g chlorku sodowego, o temperaturze 20°C. Wyciska się ciecz powodującą 75% przyrostu wagi, paruje wybarwienie w temperaturze 100 — 101°C w ciągu 20 — 30 sekund płucze, traktuje wrzącym 0,3% roztworem niejonowego środka piorącego w ciągu 15 minut, płucze ponownie i suszy. Otrzymuje się utrwalone wybarwienie, odporne na gotowanie. Podobnie dobre wyniki osiąga się stosując tkaniny z włókna ciętego.

Przykład VII. 2 części barwnika otrzymanego zgodnie z podanymi przykładami, wsypuje się przy szybkim mieszanii do 100 części podstawowego zagęstnika, zawierającego 45 części 5% alginianu sodowego, 32 części wody, 20 części soli sodowej kwasu n-nitrobenzenosulfonowego i 2 części kwaśnego węgla sodowego.

Otrzymaną pastą drukuje się tkaninę bawełnianą na rotacyjnej maszynie drukarskiej i paruje nadrukowany materiał w ciągu 1 — 2 minut parą nasyconą w temperaturze 100°C. Następnie płucze się gruntownie w zimnej i ciepłej wodzie, przy

czym nie utrwalone części barwnika dają się łatwo usunąć z włókna. Następnie suszy się tkaninę.

Zastrzeżenia patentowe

5

1. Sposób wytwarzania barwników antrachinonowych o ogólnym wzorze 1, w którym każdy z symboli a i b oznacza niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, zwłaszcza rodnik metylowy Y oznacza grupę sulfonową, niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, zwłaszcza rodnik metylowy albo atom wodoru, X oznacza rodnik 4-chlorowco-1,3,5-triazyny związany z grupą NH w położeniu 6 poprzez atom węgla układu pierścieniowego, zawierający w położeniu 2 zeteryfikowaną grupę wodorotlenową, a każdy z symboli n i m oznacza całkowitą wartość liczbową nie większą od 2, **znamienny tym**, że poddaje się kondensacji barwnik antrachinonowy o ogólnym wzorze 2, w którym a, b, Y, n i m mają wyżej podanej znaczenie, z 4,6-dwuchlorowco-1,3,5-triazyną zawierającą w położeniu 2 zeteryfikowaną grupę wodorotlenową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako 4,6-dwuchlorowco-1,3,5-triazynę zawierającą w pozycji 2 niskocząsteczkową zeteryfikowaną grupę wodorotlenową stosuje się 2-alkoksyetoksy-4,6-dwuchlorotriazynę.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako 4,6-dwuchlorowco-1,3,5-triazynę stosuje się 2-alkoksypropyloksy-4,6-dwuchlorotriazynę.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako 4,6-dwuchlorowco-1,3,5-triazynę stosuje się 2-metoksyetoksy-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazynę.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako 2-alkoksyetoksy-4,6-dwuchlorotriazynę stosuje się 2-etoksyetoksy-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazynę.

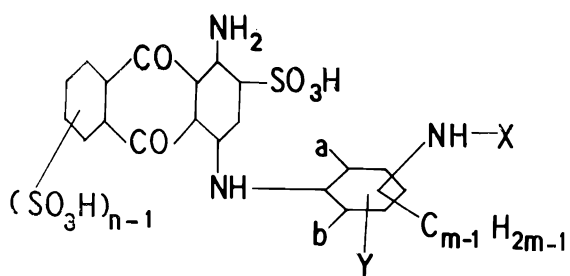
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensacji poddaje się kwas 1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-trójmetylofenyloamino)-antrachinono-2,5'-dwusulfonowy, z 2,4-dwuchloro-6-(2-etoksyetoksy)-1,3,5-triazyną.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się barwnik antrachinonowy o wzorze 5, w którym n oznacza wartość liczbową 1.

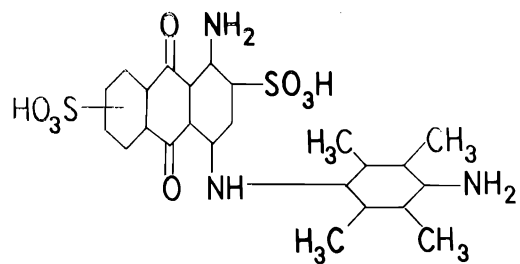
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się barwnik antrachinonowy o wzorze 5, w którym n oznacza wartość liczbową 2.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się barwnik antrachinonowy o wzorze 6, w którym n oznacza wartość liczbową 1, a p oznacza wartość liczbową 2.

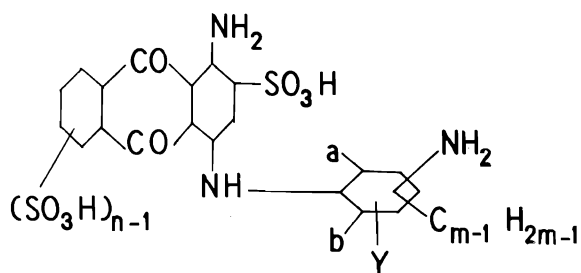
50



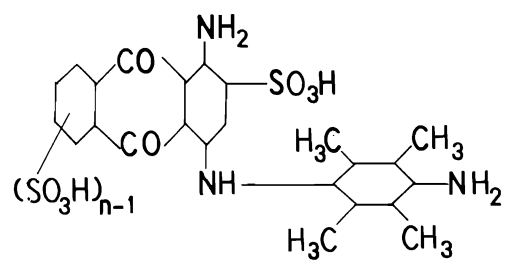
Wzór 1



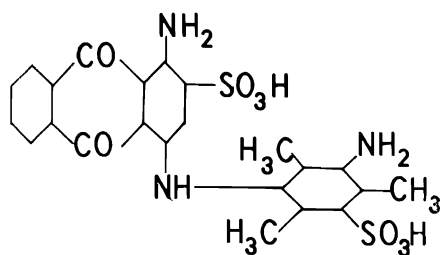
Wzór 4



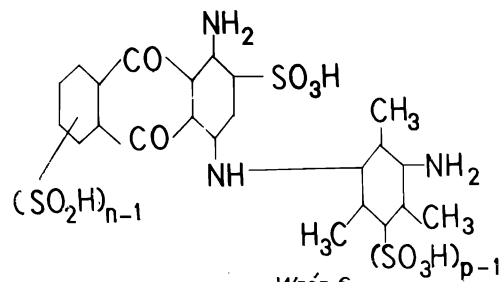
Wzór 2



Wzór 5



Wzór 3



Wzór 6