



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.08.74 (P. 173292)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.76

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP C09b 62/06

Int. Cl.² C09B 62/06

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jan Gmaj, Czesław Sosnowski

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników, Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania nowych reaktywnych barwników antrachinonowych rozpuszczalnych w wodzie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych reaktywnych barwników antrachinonowych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza dwuwartościową resztę benzenową, stilbenową, dwufenylową albo dwufenyloaminową lub resztę alkilenową o 2—6 atomach węgla, przy czym wymienione wyżej reszty zawierają co najmniej jedną grupę sulfonową oraz ewentualnie inne podstawniki, R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, X oznacza grupę sulfonową lub karboksylową, a Y oznacza atom wodoru lub grupę sulfonową.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się nowe reaktywne barwniki antrachinonowe o ogólnym wzorze 1, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, poddając chlorek cyjanuru w dowolnej kolejności, przy równomolowym stosunku reagentów, reakcją kondensacji ze związkiem aminoantrachinonowym o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie oraz z kwasem aminometylenosulfonowym lub -karboksylowym.

Jako związki aminoantrachinonowe o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, można stosować np.: kwas 1-amino-4-(4'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,3'-dwusulfonowy, kwas 1-amino-4-(3'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,4'-dwusulfonowy, kwas 1-amino-4-(4'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,3',5'- lub -2,3',8-

2

-trójsulfonowy albo ich mieszaninę, kwas 1-amino-4-(4''-aminodwufenylo)-aminoantrachinono-2,3''-dwusulfonowy, kwas 1-amino-4-(4'-amino-3'-karboksyfenylo)-aminoantrachinono-2-sulfonowy, kwas 1-amino-4-(3'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,4',6'-trójsulfonowy, kwas 1-amino-4-(2'-chloro-3'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,5'-dwusulfonowy, kwas 1-amino-4-(2'-metylo-3'-metyloaminofenylo)-aminoantrachinono-2,5'-dwusulfonowy, kwas 1-amino-4-(4'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,6,3'-trójsulfonowy, kwas 1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-trójmetylofenylo)-aminoantrachinono-2,5'-dwusulfonowy albo kwas 1-amino-4-(4''-aminostilbeno)-aminoantrachinono-2,2',2''-trójsulfonowy.

Procesy kondensacji prowadzi się w środowisku wodnym lub w mieszaninie wody z mieszącym się z wodą rozpuszczalnikiem organicznym, w dwóch etapach. W pierwszym etapie utrzymuje się temperaturę środowiska reakcji w granicach 0—5°, a w drugim etapie — w granicach 30—60°. Reakcje przebiegają korzystnie w obecności czynnika wiążącego kwasy, dodawanego z taką szybkością, by wartość pH mieszaniny reakcyjnej utrzymywała się w granicach 4—8.

Kwas aminometylenosulfonowy, używany w sposobie według wynalazku, można otrzymać znanym sposobem na drodze kondensacji w stosunkach równomolowych formaldehydu, kwaśnego siarczynu sodowego i amoniaku lub przez prze-

puszczanie gazowego dwutlenku siarki przez mieszaninę formaldehydu i amoniaku.

Uzyskane barwniki można wyodrębniać w znany sposób, np. przez wysolenie chlorkiem sodowym, odsączenie wytrąconego barwnika i wysuszenie lub bez wysalania, na drodze suszenia w suszarce rozpyłowej.

Otrzymane sposobem według wynalazku nowe barwniki są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie i w związku z tym stanowią szczególnie cenne barwniki reaktywne, nadające się do drukowania materiałów celulozowych, z którymi w obecności środków wiążących kwasy reagują z wysoką wydajnością.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Roztwór 53,3 części soli dwusodowej kwasu 1-amino-4-(3'-aminoanilino)-antrachinono-2,4'-dwusulfonowego w 1000 częściach wody dodaje się w ciągu 10 minut do zawiesiny 18,5 części chlorku cyjanuru w 150 częściach wody, 250 częściach lodu i 1 części Neku BX. Masę reakcyjną miesza się w temperaturze 0—5°, utrzymując przez stopniowe dodawanie roztworu 17 części fosforanu trójsodowego w 100 częściach wody wartość pH = 7,0—7,2. Po zakończeniu kondensacji barwnik wysala się przez dodanie 150 części chlorku sodowego, miesza w ciągu 2—3 godzin i odsącza. Otrzymaną pastę barwnika dwuchlorotrójazykowego zawiesza się w 450 częściach wody, dodaje 13 części kwasu aminometylenosulfonowego, zubożętnia węglanem sodowym do wartości pH = 6,8—7,2, podgrzewa do temperatury 40—45° i miesza do zakończenia reakcji kondensacji. Powstały barwnik monochlorotrójazykowy wysala się chlorkiem potasowym, odfiltruje i suszy. Otrzymuje się barwnik reaktywny o doskonałej rozpuszczalności w wodzie, nadający się szczególnie do drukowania wyrobów celulozowych na kolor błękitny i wykazujący dużą odporność na pranie i światło.

Przykład II. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, zastępując kwas aminometylenosulfonowy równoważną ilością kwasu aminometylenokarboksylowego. Otrzymuje się równocenny barwnik, barwiący włókno celulozowe na kolor błękitny.

Przykład III. Roztwór 13,3 części kwasu 1-amino-4-(3'-aminoanilino)-2,4'-dwusulfonowego w 200 częściach wody dodaje się, mieszając, do zawiesiny 4,9 części chlorku cyjanuru w 30 częściach acetonu i 100 częściach wody. Masę reakcyjną

miesza się w temperaturze 0—5°, utrzymując do zakończenia reakcji kondensacji wartość pH = 4—5 za pomocą 2n roztworu węglanu sodowego. Następnie odsącza się stałe zanieczyszczenia, a do przesączu dodaje się 2,8 części kwasu aminometylenosulfonowego, zubożętnia węglanem sodowym do osiągnięcia wartości pH = 6,0—6,5, ogrzewa do temperatury 40—50° i miesza w tej temperaturze. Celem utrzymania aż do zakończenia procesu kondensacji pH środowiska około 6,5 dodaje się do masy reakcyjnej stopniowo, w miarę potrzeby, 2n roztwór sodu.

Uzyskany produkt wysala się, odsącza, przemywa 10% roztworem chlorku sodowego i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem lub w suszarce rozpyłowej. Przed suszeniem można barwnik poddać stabilizowaniu przez dodanie do masy poreakcyjnej mieszaniny fosforanów jedno- i dwusodowego lub mocznika. Otrzymany barwnik monochlorotrójazykowy barwi włókno celulozowe w obecności środków wiążących kwas na kolor błękitny z odcieniem czerwonym.

Przykład IV. Do zawiesiny 19 części chlorku cyjanuru w 100 częściach wody, 150 częściach lodu i 1 części Neku BX dodaje się roztwór 11,2 części kwasu aminometylenosulfonowego w 100 częściach wody i 8,5 częściach kwaśnego węglanu sodowego. Reakcję kondensacji prowadzi się w temperaturze 0—5°, utrzymując przez stopniowe wkraplanie 2n roztworu węglanu sodowego wartość pH około 7. Następnie odsącza się nieprereagowany chlorek cyjanuru, a do przesączu dodaje się pastę 53,3 części soli dwusodowej kwasu 1-amino-4-(3'-aminoanilino)-antrachinono-2,4'-dwusulfonowego. Całość ogrzewa się do temperatury 45—60° i miesza do zakończenia reakcji kondensacji, przy czym przez stopniowe wkraplanie 10% roztworu węglanu sodowego utrzymuje się pH środowiska reakcji w granicach 7—7,2. Po zakończeniu kondensacji roztwór barwnika suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem lub w suszarce rozpyłowej. Otrzymuje się barwnik o doskonałej rozpuszczalności w wodzie, nadający się szczególnie do drukowania i do ciągłych metod barwienia wyrobów celulozowych na kolor błękitny.

Postępując sposobem według wynalazku, zilustrowanym za pomocą przykładów I—IV, na drodze kondensacji chlorku cyjanuru w dowolnej kolejności z równoważną ilością związku aminoantrachinowego o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie i z równoważną ilością odpowiedniego aminokwasu, otrzymuje się nowe barwniki reaktywne, których związki wyjściowe oraz barwy przedstawiono w przykładach V—XXIII w następującej tablicy

Tablica

Przykład	Związek aminoantrachinonowy	Aminokwas	Barwa
1	2	3	4
V	kwas 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antrachino- no-2,3'-dwusulfonowy	kwas aminometylenosul- fonowy	błękitna o odcieniu zielonym
VI	„	kwas aminooctowy	„
VII	kwas 1-amino-4-(3'-aminoanilino)-antrachino- no-2,4',6'-trójsulfonowy	kwas aminometylenosul- fonowy	czerwono-błękitna
VIII	„	kwas aminooctowy	„
IX	kwas 1-amino-4-(3'-amino-2,4',6-trójmetylofe- nyloamino)-antrachinono-2,5'-dwusulfonowy	„	„
X	„	kwas aminometylenosul- fonowy	„
XI	kwas 1-amino-4-(3'-amino-2',4',6'-trójmetylo- fenyloamino)-antrachinono-2,5,5'-trójsulfono- wy	„	„
XII	kwas 1-amino-4-(3'-amino-2',6'-dwumetylofe- nyloamino)-antrachinono-2,4'-dwusulfonowy	„	„
XIII	„	kwas aminooctowy	„
XIV	kwas 1-amino-4-(ω -aminosześciometylenoami- no)-antrachinono-2-sulfonowy	„	„
XV	kwas 1-amino-4-(4'-aminofenyloamino)-an- trachinono-2,6,3'-trójsulfonowy	kwas aminometylenosul- fonowy	błękitna o odcieniu zielonym
XVI	kwas 1-amino-4-(4'-amino-2'-karboksyfenylo- amino)-antrachinono-2,6-dwusulfonowy	„	„
XVII	„	kwas aminooctowy	„
XVIII	kwas 1-amino-4-(3'-aminoanilino)-antrachino- no-2,5'-dwusulfonowy	kwas aminometylenosul- fonowy	czerwono-błękitna
XIX	kwas 1-amino-4-(3'-amino-6'-chloroanilino)- -antrachinono-2,5'-dwusulfonowy	kwas aminometylenosul- fonowy	błękitna
XX	kwas 1-amino-4-(4'-aminoanilino)-antrachino- no-2,5,3'-trójsulfonowy	„	zielono-błękitna
XXI	kwas 1-amino-4-(4'-metyloaminoanilino)-an- trachinono-2-sulfonowy	„	„
XXII	kwas 1-amino-4-(4''-aminodwufenylo)-amino- antrachinono-2,3''-dwusulfonowy	„	„
XXIII	kwas 1-amino-4-(4''-aminodwufenyloamino)- aminoantrachinono-2,2'-2''-trójsulfonowy	„	„

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych reaktywnych barwników antrachinonowych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza dwuwartościową resztę benzenową, stilbenową, dwufenylową albo dwufenyloaminową lub resztę alkilenową o 2—6 atomach węgla, przy czym wymienione wyżej reszty zawierają co najmniej jedną grupę sulfonową oraz ewentualnie inne podstawniki, R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, X oznacza grupę sulfonową lub karboksylową, a Y oznacza atom wodoru albo grupę sulfonową, **znamienny tym**, że chlorek cyjanuru poddaje się przy równomolowym stosunku reagentów reakcji kondensacji ze związkiem aminoantrachinonowym o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie, a następnie kondensuje uzyskany związek przy równomolowym stosunku reagentów z kwasem aminometylenosulfonowym lub -karboksylowym.

2. Sposób otrzymywania nowych reaktywnych barwników antrachinonowych rozpuszczalnych w wodzie o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza dwuwartościową resztę benzenową, stilbenową, dwufenylową albo dwufenyloaminową lub resztę alkilenową o 2—6 atomach węgla, przy czym wymienione wyżej reszty zawierają co najmniej jedną grupę sulfonową oraz ewentualnie inne podstawniki, R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, X oznacza grupę sulfonową lub karboksylową, a Y oznacza atom wodoru albo grupę sulfonową, **znamienny tym**, że chlorek cyjanuru poddaje się przy równomolowym stosunku reagentów reakcji kondensacji z kwasem aminometylenosulfonowym lub -karboksylowym, a następnie kondensuje uzyskany związek przy równomolowym stosunku reagentów ze związkiem aminoantrachinonowym o ogólnym wzorze 2, w którym symbole mają wyżej podane znaczenie.

