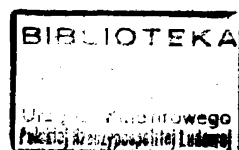




096 29/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44157

22a, 29/00

Kl. 22 a, 1

Zakłady Przemysłu Barwników „Boruta”*)

Zgierz, Polska

096 29/00

Sposób wytwarzania monoazowych pigmentów lub laków

Patent trwa od dnia 20 lipca 1959 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania monoazowych pigmentów lub laków.

Znane jest wytwarzanie monoazowych pigmentów i laków przez sprzęganie związków dwuazoniowych amin aromatycznych z komponentami biernymi, np. z niemieckich opisów patentowych nr 256999 i 257488. Syntezę tych pigmentów i laków przeprowadza się w środowisku kwasów organicznych, np. w środowisku kwasu octowego wydzielającego się podczas sprzęgania przez dodanie do masy reakcyjnej octanu sodowego. Niektóre związki dwuazoniowe są mało trwałe w środowisku kwasów organicznych lub ich soli i ulegają częściowo rozkładowi, przy czym wytwarzające się produkty rozkładu są nierozpuszczalne w środowisku reakcyjnym, podobnie jak gotowy produkt i powodują nie tylko straty na otrzymanym pig-

mentcie lub laku, lecz również zanieczyszczają je.

Znane jest również barwienie tkaniny bawełnianej barwnikami bezpośrednio tworzonymi na włóknie (tak zwanymi barwnikami lodowymi) przez napojenie tkaniny komponentem biernym i sprzęgnięcie go ze stabilizowaną solą dwuazozwiązku przez przeciąganie wysuszonej tkaniny przez roztwór wodny tej soli. Barwniki lodowe nadają się wyłącznie do barwienia tkanin bawełnianych, przy czym stosowanie stabilizowanej dwuazozwiązki nie są dostatecznie trwałe przy dłuższym ich przechowywaniu, wskutek czego wymagają dodatkowego utrwalenia przez dodanie do pasty stabilizowanego dwuazozwiązku substancji odciągających wodę, np. bezwodnego siarczanu magnezu. Dopiero w tej postaci stabilizowane dwuazozwiązki są stosowane do otrzymywania monoazowych barwników, ale tylko do włókna.

Stwierdzono, że z dwuazozwiązków sprzęga-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Wacław Anders i mgr inż. Tadeusz Cisko.

nych z komponentami biernymi otrzymuje się monoazowe pigmenty lub laki ze zwiększoną wydajnością, o wybitnej czystości i żywości barwy i o zwiększonej dyspersji, jeżeli do sprzęgania stosuje się związek dwuazoniowy nie zawierający zanieczyszczeń znajdujących się w wyjściowej aminie oraz jeżeli w czasie sprzęgania zabezpieczy się dwuazozwiązek przed rozkładem.

Sposób według wynalazku polega na tym, że związek dwuazoniowy wydziela się z jego roztworu przez wysolenie, a następnie wydzieloną sól dwuazozwiązku sprzęga się z komponentem biernym, przy czym przy wysalaniu chlorek dwuazoniowy oczyszcza się od wszelkich zanieczyszczeń, zawartych w wyjściowej aminie.

Wysalanie związków dwuazoniowych, czyli otrzymywanie dwuazozwiązków w postaci stabilnej, jest rzeczą już znaną i może być przeprowadzane za pomocą np. $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $SbCl_3$, $HgCl_2$, kwasu p-nitrobenzenosulfonowego lub kwasu jedno albo dwunaftalenosulfonowego.

Jako aminy wyjściowe, z których wytwarza się stabilizowane dwuazozwiązki, stosuje się według wynalazku np. 4-chloro-2-nitroanilinę, 4-metylo-2-nitroanilinę, 4-metoksy-2-nitroanilinę, 4-chloro-2-metoksyanilinę, 2, 4-dwunitroanilinę, 4-nitro-2-chloroanilinę, 2, 5-dwuchloroanilinę, 4-nitro-2-metyloanilinę, 4-nitro-2-metoksyanilinę, 2, 4-dwuchloroanilinę, 2, 4, 5-trójkchloroanilinę, 5-nitro-2-metyloanilinę, 5-nitro-2-metoksyanilinę, 5-chloro-2-metoksyanilinę, 5-chloro-2-metyloanilinę, 5-chloro-2-nitroanilinę lub inne pochodne aniliny zawierające w pierścieniu grupy $-CH_3$, $-Cl$, $-NO_2$, lub $-OCH_3$.

Jako komponenty bierne sprzęgane z dwuazozwiązkiem stosuje się według wynalazku aryld estru acetylooctowego, 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolon, aryld kwasu betaakksynaftoesowego oraz ich pochodne zawierające w pierścieniu benzenowym jedną lub dwie grupy $-CH_3$, $-OCH_3$, $-NO_2$ lub $-Cl$, betanaftol oraz jego pochodne zawierające w pierścieniu jedną lub dwie grupy sulfonowe jak również i kwas betaoksynaftoesowy.

Przykład I. 0,5 mola 4-chloro-2-nitroaniliny zawieszają się w 200 ml wody, do otrzymanej zawiesiny dodaje 1,5 mola 30%-owego kwasu solnego i po oziębieniu dwuazuje się wkraplając 0,5 mola 4 nazotynu sodowego. Po ukończeniu procesu dwuazowania do roztworu dodaje się 40 g $ZnCl_2$, przy czym wytrąca się z roztworu sól z dwuazowanej chloronitroaniliny o wzorze I w postaci bardzo drobnych, stabilnych

kryształów, pozbawionych już zanieczyszczeń zawartych w aminie wyjściowej. Sól cynkową dwuazozwiązku otrzymuje się z wydajnością 90% wydajności teoretycznej. 0,106 mola wyżej opisanego stabilizowanego dwuazozwiązku rozpuszcza się w 400 ml wody, oziębiając roztwór lodem do temperatury około 8°C.

W międzyczasie 0,102 mola orto-chloroanilidu estru acetylooctowego rozprowadza się w 300 ml wody, a następnie rozpuszcza go przez dodanie ługu sodowego, otrzymanego przez rozpuszczenie 0,125 mola $NaOH$ w 100 g wody, aż do odczynu zasadowego na papierek tiazolowy. Następnie roztwór zakwasza się kwasem octowym do reakcji kwaśnej na lakmus i oziębia otrzymaną zawiesinę do temperatury około 8°C. Do tak przygotowanej zawiesiny anilidu wlewa się na zmianę z octanem sodowym uprzednio przygotowany roztwór dwuazozwiązku, przy czym wytrąca się wytworzony pigment.

Odczyn masy reakcyjnej w czasie sprzęgania powinien być negatywny na kongo. Po ukończeniu procesu sprzęgania ogrzewa się masę reakcyjną do temperatury 50–60°C i odsąca wytworzony pigment. Odsączoną pastę pigmentu miesza się z 800 ml wody, ogrzewa zawiesinę do temperatury 80–90°C, ponownie odsąca i w końcu wydzielony pigment suszy wolno w temperaturze 40–50°C. Wydajność gotowego suchego pigmentu wynosi 95% w stosunku do użytego orto-chloroanilidu.

Otrzymany pigment o wzorze II barwi na czysty zielono-żółty kolor.

Przykład II. 0,110 mola betanaftolu rozprowadza się w 250 ml wody, a następnie dodaje się ługu sodowego otrzymanego przez rozpuszczenie 0,120 mola $NaOH$ w 100 ml wody i ogrzewa do temperatury 80°C w celu rozpuszczenia. Odczyn roztworu powinien być zasadowy na papierek tiazolowy. Następnie roztwór zakwasza się 10%-owym kwasem octowym do reakcji kwaśnej na lakmus. Otrzymuje się zawiesinę betanaftolu, którą oziębia się 150 g lodu do temperatury 15°C.

0,100 mola soli o wzorze III, otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I, rozpuszcza się w 250 ml wody, zakwasza 0,05 molarnej 35%-owego kwasu solnego, a następnie oziębia 200 g lodu do temperatury około 0°C. Do zawiesiny betanaftolu wlewa się roztwór soli dwuazozwiązku na zmianę z octanem sodowym. Odczyn masy reakcyjnej w czasie sprzęgania powinien być kwaśny na lakmus. Po sprzęgnięciu

masę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 50°C i odsąca wytworzony pigment. Odsączoną pastę miesza się z 750 ml wody, ogrzewa do temperatury 90°C i odprasowuje, a następnie suszy w temperaturze 60°C. Wydajność gotowego suchego pigmentu wynosi 93–97% w stosunku do zużytego dwuazozwiązku.

Otrzymany pigment o wzorze IV barwi na czysty niebiesko-czerwony kolor.

Przykład III. 0,104 mola 1-fenilo-3-metylo-5-pirazolenu miesza się z 150 ml wody, a następnie dodaje ługu sodowego, otrzymanego przez rozpuszczenie 0,114 mola NaOH w 80 ml wody i ogrzanego do temperatury 70°C w celu rozpuszczenia. Odczyn roztworu powinien być zasadowy na papierek tiazolowy. Otrzymany roztwór uzupełnia się wodą do objętości 800 ml i zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym do reakcji kwaśnej na lakmus. Otrzymaną zawiesinę fenylometylopirazolonu oziębia się 200 g lodu do temperatury 18°C.

0,100 mola soli o wzorze V rozpuszcza się w 300 ml wody zakwasza 0,045 molami 35%-owego kwasu solnego, a następnie oziębia 200 g lodu do temperatury 0°C.

Do zawiesiny fenylometylopirazolonu wlewa się roztwór dwuazozwiązku na zmianę z octanem sodowym. Odczyn masy reakcyjnej w czasie sprzęgania powinien być kwaśny na lakmus. Zużywa się około 0,050 mola octanu sodowego. Po sprzęgnięciu odsąca się wytworzony pigment, który następnie miesza się z 900 ml wody, ogrzewa do temperatury 90°C, odprasowuje i suszy w temperaturze 65°C.

Wydajność gotowego suchego pigmentu o wzorze VI wynosi 92–96% w stosunku do użytego dwuazozwiązku. Pigment barwi na czysty czerwono-żółty kolor.

Przykład IV. 0,115 mola naftoelanu A rozprowadza się w 250 ml wody, a następnie dodaje roztworu ługu sodowego otrzymanego przez rozpuszczenie 0,150 mola ługu w 150 ml wody i ogrzanego do temperatury 85°C, w celu rozpuszczenia. Odczyn roztworu powinien być zasadowy na papierek tiazolowy. Otrzymany roztwór uzupełnia się wodą do objętości 800 ml i oziębia 200 g lodu do temperatury 20°C.

0,100 mola soli 2,5-dwuchloroazobenzenu o wzorze V rozpuszcza się w 200 ml wody, zakwasza 0,06 molami 35%-owego kwasu solnego, a następnie oziębia 200 g lodu do temperatury 0°C.

Do roztworu naftoelanu wlewa się 0,050 mola

4 n roztworu octanu sodowego, a następnie wlewa roztwór dwuazozwiązku na zmianę z ługiem sodowym. Odczyn masy reakcyjnej w czasie sprzęgania powinien być zasadowy na żółcień brylantową. Zużywa się około 0,050 mola 10%-wego ługu sodowego. Po sprzęgnięciu zakwasza się masę reakcyjną 0,07 molami 10%-owego kwasu octowego do pH = 5 i odsąca. Pastę pigmentu miesza się z 1000 ml wody, ogrzewa do 90°C i odprasowuje, a następnie suszy w temperaturze 55°C. Wydajność gotowego suchego pigmentu wynosi 92–95% w stosunku do zużytego dwuazozwiązku. Otrzymany pigment o wzorze VII barwi na czysty czerwony kolor.

Przykład V. 0,110 mola soli Schoeffera rozpuszcza się w 200 ml gorącej wody przez dodanie 0,06 mola węglanu sodowego. Odczyn roztworu powinien być zasadowy na żółcień brylantową. Otrzymany roztwór uzupełnia się wodą do obojętności 400 ml i oziębia lodem do temperatury 20°C.

0,100 mola soli 2,5-dwuchloroazobenzenu o wzorze V rozpuszcza się w 200 ml wody, zakwasza 0,06 molami 35%-owego kwasu solnego a następnie oziębia lodem do temperatury 0°C.

Do roztworu soli Schoeffera wlewa się 0,2 mola 20%-owego roztworu węglanu sodowego, a następnie roztwór dwuazozwiązku. Odczyn masy reakcyjnej w czasie sprzęgania powinien być zasadowy na żółcień brylantową. Po sprzęgnięciu zakwasza się masę reakcyjną 0,35 molami 10%-owego kwasu octowego do pH = 5, dodaje się niewielką ilość NaCl i odsąca.

Odsączoną pastę barwnika rozpuszcza się w 400 ml wody, miesza z wodą, a po rozmieszaniu uzupełnia wodą do objętości 700 ml, ogrzewa do temperatury 50°C i dodaje 20 g BaCl₂ rozpuszczonego w 100 ml wody. Masę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 100°C i w tej temperaturze miesza około 1,5 godziny. Po oziębieniu do temperatury około 70°C odsąca się wytworzony lak, a następnie suszy w temperaturze 60°C.

Wydajność gotowego suchego laku wynosi 94% w stosunku do zużytego dwuazozwiązku. Otrzymuje się lak o wzorze VIII o barwie pomarańczowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania monoazowych pigmentów lub laków przez dwuazowanie aminy i sprzęganie otrzymanego związku dwuazotowego z komponentem biernym, znamien-

- ny tym, że związek dwuazonowy wydziela się z jego roztworu przez wysolenie, a następnie sprzega z komponentem biernym.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako aminę wyjściową stosuje się 4-chloro-2-nitroanilinę, 4-metylo-2-nitroanilinę, 4-metoksy-2-nitroanilinę, 4-chloro-2-metoksyanilinę, 2,4-dwunitroanilinę, 4-nitro-2-chloroanilinę, 2,5-dwuchloroanilinę, 4-nitro-2-metyloanilinę, 4-nitro-2-metoksyanilinę, 2,4-dwuchloroanilinę, 2,4,5-trójkloroanilinę, 5-nitro-2-metyloanilinę, 5-nitro-2-metoksyanilinę, 5-chloro-2-metoksyanilinę, 5-chloro-2-metyloanilinę, 5-chloro-2-nitroanilinę lub inne pochodne aniliny zawierające w pierścieniu grupy $-CH_3$, $-Cl$, $-NO_2$ lub $-OCH_3$.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny

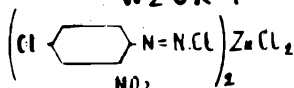
tym, że jako komponenty biernie stosuje się aryld estru acetylooctowego, 1-fenyl-3-metylo-5-pirazolon, aryld kwasu betaoksynaftoesowego oraz ich pochodne zawierające w pierścieniu benzenowym jedną lub dwie grupy $-CH_3$, $-OCH_3$, $-NO_2$ lub $-Cl$, beta-naftol oraz jego pochodne zawierające w pierścieniu jedną lub dwie grupy sulfony, jak również kwas betaoksynaftoesowy.

Zakłady Przemysłu Barwników

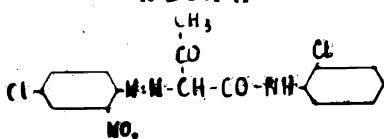
„Boruta”

Zastępca: mgr inż. Aleksander Samujłło
rzecznik patentowy

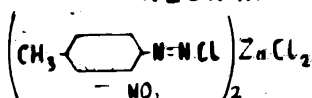
WZÓR I



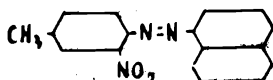
WZÓR II



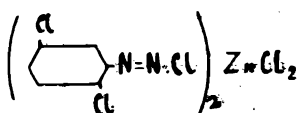
WZÓR III



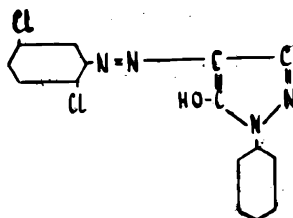
WZÓR IV



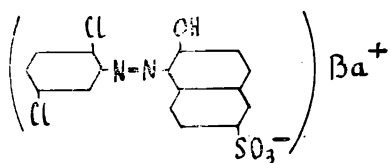
WZÓR V



WZÓR VI



WZÓR VIII



WZÓR VII

