

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243577

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 09 B 56/18

[22] Přihlášeno 28 11 84

[21] (PV 9154-84)

[40] Zveřejněno 17 09 85

[45] Vydáno 15 11 87

[75]

Autor vynálezu

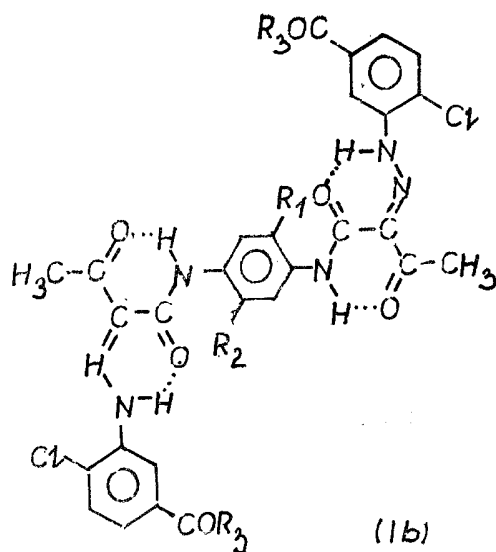
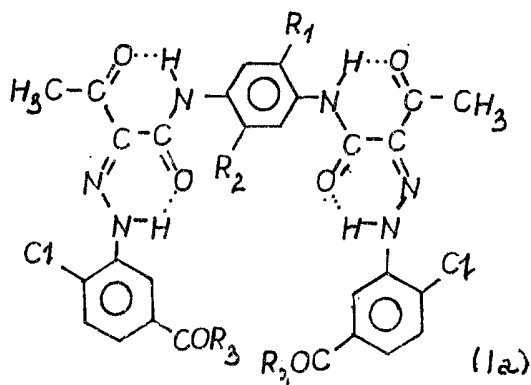
HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICE; BARTOŠEK JAN ing.;
WEISBAUER VÁCLAV; DOBROVOLNÝ JAN ing. CSc., PARDUBICE

[54] Kondenzační hydrazopigmenty a způsob jejich přípravy

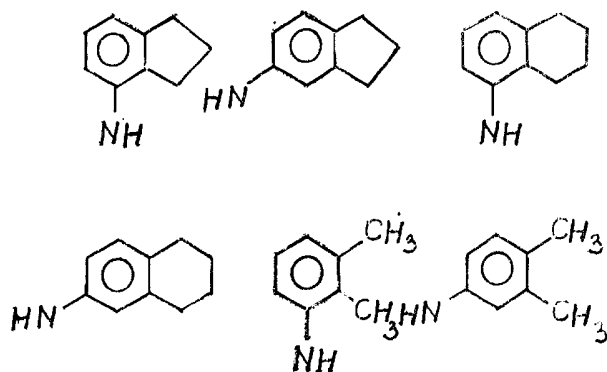
1

2

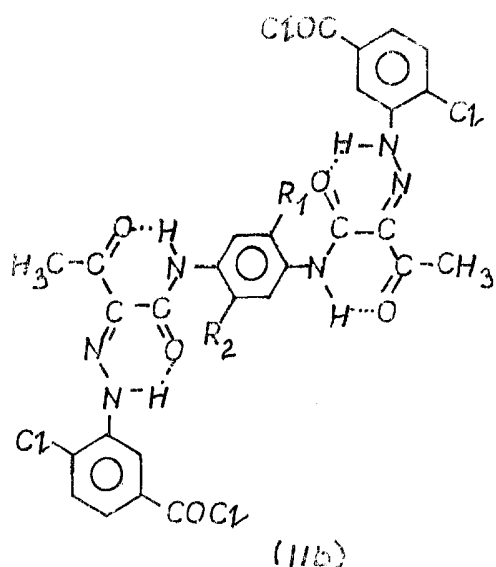
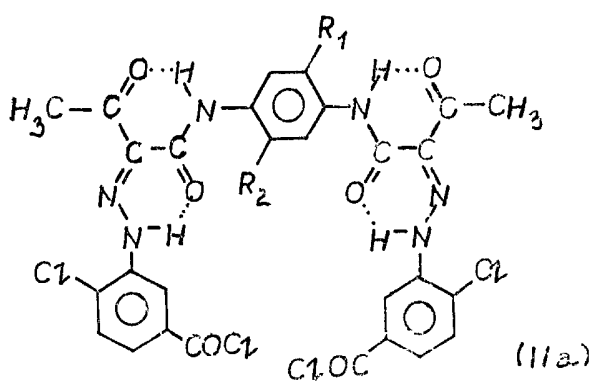
Vynález se týká kondenzačních hydrazo-
pigmentů obecného vzorce Ia, případně I b,



kde $R_1 = H, CH_3, Cl$, $R_2 = H, CH_3, Cl$, přičemž R_1 a R_2 mohou být stejné anebo rozdílné, R_3 značí



a jejich směsi, v nichž R_3 jsou zbytky obou izomerních aminoindanů, nebo obou aminotetralinů anebo obou xylidinů a způsobu jejich přípravy, který spočívá v kondenzační reakci dichloridů obecného vzorce II a příp. II b



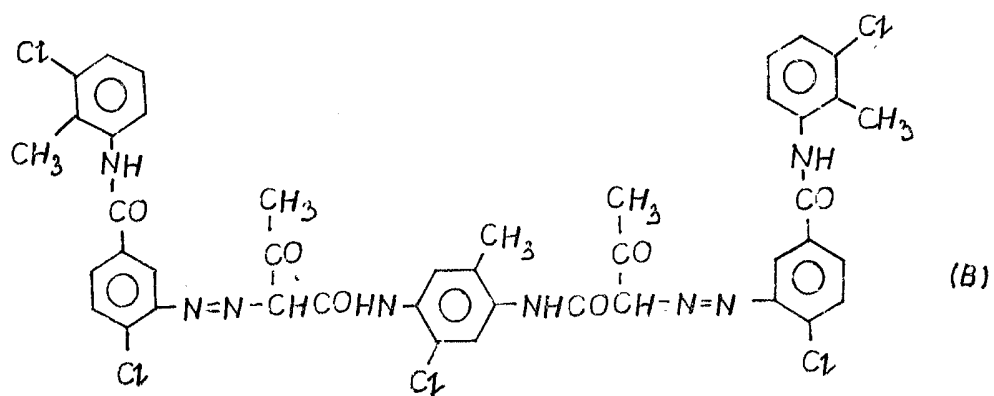
s aminy obecného vzorce R_3H , kde R_3 má výše uvedený význam, v prostředí chlorovaných aromatických rozpouštědel, případně za přítomnosti činidel vázajících chlorovodík z kondenzace.

Chloridy obecného vzorce II a resp. II b lze získat například 1-4-fenylendiaminu nebo 2,5-dimethyl-1,4-fenylendiaminu nebo 2-chlor-5-methyl-1,4-fenylendiaminu nebo 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu s estery kyseliny octové anebo diketenu a následující kopulací diazoniových solí, připravených diazotací kyseliny 3-amino-4-chlorbenzoové. V získaných barvivech se přítomné karboxyly přemění na chlorkarbonyly působením činidel jako například chloridu fosforečného, oxychloridu fosforečného, thionylchloridu, fosgenu nebo chloridů karboxylových kyselin.

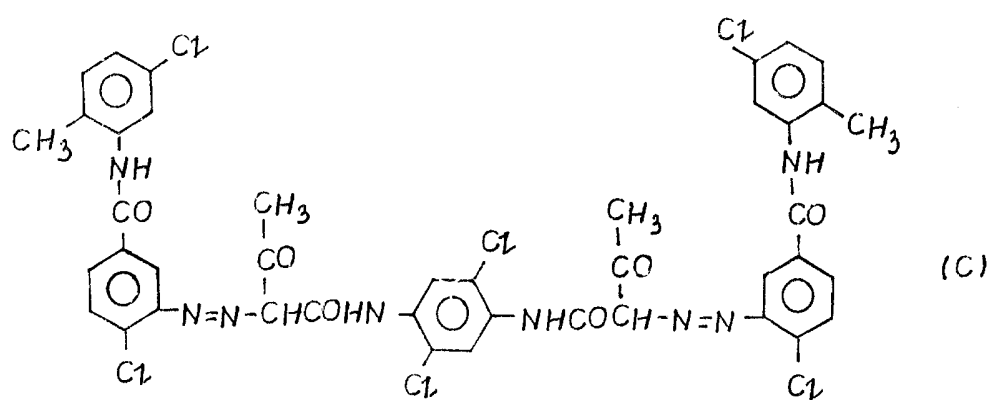
Aminy obecného vzorce R_3H jsou snadno dostupné a lze je získat například jako směsi izomerů po nitraci indanu nebo tetralinu nebo o-xylenu. Izomerní směsi lze rozdělit některými fyzikálními nebo chemickými postupy buď jako nitroizomery, nebo jako aminoizomery. Podle tohoto vynálezu lze však pro syntézu hydrazokondenzačních pigmentů použít i směsi aminoizomerů vycházejí ze syntézy nebo vhodné směsi namíchané z čistých izomerů anebo se použije frakce ve složení jak se získávají při destilační separaci izomerů, nebo podíly z vymražování směsí nebo krystalizační frakce při dělení solí aminoizomerů a podobně.

Kondenzace dichloridů obecného vzorce II a resp. II b s aminy obecného vzorce R_3H se provádí tak, že se navzájem působí jedním molem dichloridu a dvěma až deseti moly zvoleného aminu nebo směsi aminoizomerů při teplotách 100 až 170 °C, s výhodou při 130 až 150 °C případně za přítomnosti chlorovaných aromatických rozpouštědel.

Barviva obecného vzorce I, získaná podle tohoto vynálezu, představují skupinu vysoce hodnotných pigmentů vykazujících o 20 % vyšší barvicí vydatnost a o 2 až 3 stupně brilantnější odstín než pigmenty popisované v patentové literatuře (viz např. vzorce A, B a C uvedené v příkladové části). Také ostatní koloristické vlastnosti, jako termostabilita, světlostálost a migrace jsou u nových barviv obecného vzorce I vynikající. U směs-



C. I. Pigment Yellow 93



C. I. Pigment Yellow 94

pigm. z příkl.	Aktivní komponenta	Pasivní komponenta	Tabulka		Koloristické vlastnosti PVC síla odstín	Posouzeno proti pigmentu vzorce
			Přikondenzovaný amin R ₃ H	Olej síla odstín		
6	3-amino-4-chlor- benzoová kyselina	1,4-bisacetoacetylamino- -2,5-dimetylbenzen	2,3-dimetylanilin + 3,4- -dimetylanilin	80/100 2 až 3 Z, J	90/100 2Č, 1J	A
7	3-amino-4-chlor- benzoová kyselina	1,4-bisacetoacetylamino- -2,5-dimetylbenzen	4-aminoindan + 5- -aminoindan	80/100 3 až 4Z, 2 až 3J	100/100 1 až 2Z,, 1J	A
8	3-amino-4-chlor- benzoová kyselina	1,4-bisacetoacetylamino- -2-chlor-5-metylbenzen	2,3-dimetylanilin + 3,4- -dimetylanilin	90/100 2Z	100/100 2 až 3Z, 2J	B
9	3-amino-4-chlor- benzoová kyselina	1,4-bisacetoacetylamino- -2,5-dichlorbenzen	2,3-dimetylanilin + 3,4- -dimetylanilin	70/100 3Z, 2J	85/100 3Z, 2 až 3J	C

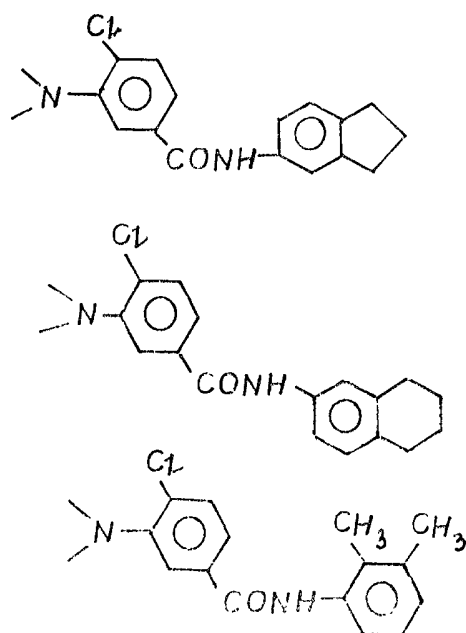
Vysvětlivky:

Č červenější

J jasnější

Z zelenější

ných pigmentů, kde se kondenzují dichloridy obecných vzorců II se směsí aminoizomerů například aminoindanů, aminotetralinů nebo amino-o-xylenů, se projevuje navíc



vykazují větší vydatnost a atraktivnější barevné odstíny, než pigmenty s jednotlivými čistými aminoizomery.

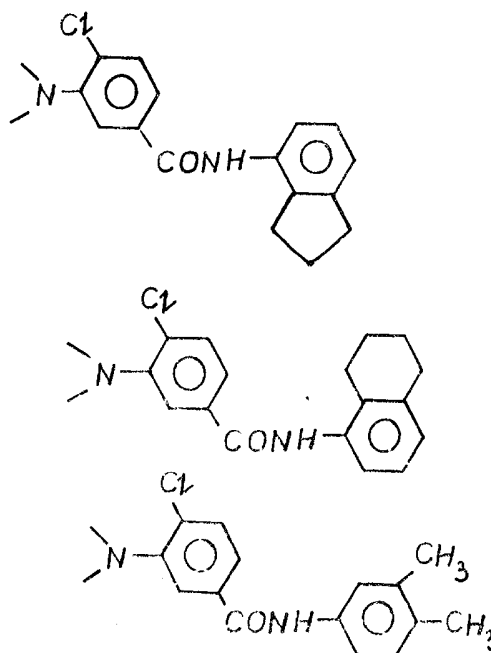
Příklad 1

Dikarboxydisazobarvivo připravené kopulací diazotované 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny se 1,4-bisacetoacetylamino-2,5-dimetylbenzenem v molárním poměru 2:1 se působením chloridačních činidel jako je např. thionylchlorid, chlorid fosforitý, chlorid fosforečný nebo fosgen převede na odpovídající dichlorid dikarboxylové kyseliny. 70,6 g suchého dichloridu se rozmíchá ve 1566 g o-dichlorbenzenu, přidá 29,3 g 4-aminoindanu a směs se za míchání zahřeje na 140 až 145 °C a míchá se při této teplotě 2 hodiny. Suspenze pigmentu se při 140 °C zfiltruje, koláč promyje horkým o-dichlorbenzenem, etanolem a nakonec vodou. Po usušení se získá 84,0 g zlatově žlutého pigmentu.

Příklad 2

Dikarboxydisazobarvivo připravené kopulací diazotované 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny s 1,4-bisacetoacetylamino-2-chlor-5-metylbenzenem v molárním poměru 2:1 se působením chloridačních činidel uvedených v příkladu 1 převede na odpovídající dichlorid dikarboxylové kyseliny. 72,6 g suchého dichloridu se rozmíchá v 1566 g o-dichlorbenzenu, přidá se 29,3 g 5-aminoindanu a

synergismus v koloristických účincích. Tak například směsné pigmenty obecných vzorců I, kde R₁ a R₂ jsou metyly a v koncovém seskupení jsou konfigurace



směs se za míchání vyhřeje na teplotu 140 až 145 °C a míchá při této teplotě 2 hodiny. Suspenze pigmentu se při 140 °C zfiltruje, koláč promyje horkým o-dichlorbenzenem, etanolem a nakonec vodou. Po usušení se získá 84,0 g jasně žlutého pigmentu.

V případě, že se na stejnou násadu dichloridu použije 123,2 g 4-aminoindanu proběhne kondenzace již během 1,5 h a přebytečný amin přejde při separaci pigmentu do filtrátu.

Příklad 3

Dikarboxydisazobarviva připravené kopulací diazotované 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny s 1,4-bisacetoacetylamino-2,5-dichlorbenzenem v molárním poměru 2:1 se působením chloridačních činidel uvedených v příkladu 1 převede na odpovídající dichlorid dikarboxylové kyseliny. 74,7 g suchého dichloridu se rozmíchá v 1566 g o-dichlorbenzenu, přidá se 26,6 g 2,3-dimetylanilinu, směs se zahřeje na 140 až 145 °C a míchá při této teplotě 2 hodiny. Suspenze pigmentu se při 140 °C zfiltruje, koláč promyje horkým o-dichlorbenzenem, etanolem a vodou. Po usušení se získá 88,0 g zelenavě-žlutého pigmentu.

V případě, že se kondenzace provádí při 110 °C je k úspěšnému průběhu potřeba 5 h.

Příklad 4

Dikarboxydisazobarvivo připravené kopu-

laci diazotované 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny se 1,4-bisacetoacetylaminobenzenem v molárním poměru 2 : 1 se působením chloridačních činidel uvedených v příkladu 1 převede na odpovídající dichlor dikarboxylové kyseliny. 67,8 g suchého dichloridu se rozmíchá v 1 500 g o-dichlorbenzenu, přidá se 26,6 g 3,4-dimetylanilinu, směs se zahřeje na 140 až 145 °C a míchá při této teplotě 2 hodiny. Suspenze pigmentu se při 140 °C zfiltruje, koláč promyje horkým o-dichlorbenzenem, etanolem a vodou. Po usušení se získá 81,0 g žlutého pigmentu.

V případě, že se použije stejné množství technického trichlorbenzenu a pracuje se při teplotě 160 °C, je kondenzace ukončena již po 1 hodině.

Příklad 5

Dikarboxydisazobarvivo připravené kopulací diazotované 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny s 1,4-bisacetoacetylamo-2,5-dimetylbenzenem v molárním poměru 2 : 1, se působením chloridačních činidel uvedených v příkladu 1 převede na odpovídající dichlorid dikarboxylové kyseliny. 70,6 g suchého dichloridu se rozmíchá v 1 570 g o-dichlorbenzenu, přidá se 32,4 g 5-aminotetralinu a směs se za míchání zahřeje na 140 až 145 °C a míchá při této teplotě 2 hodiny. Suspenze pigmentu se při 140 °C zfiltruje, koláč promyje horkým o-dichlorbenzenem, etanolem a nakonec vodou. Po usušení se získá 87,0 g zlatově žlutého pigmentu.

Příklad 6

70,6 g dichloridu dikarboxylové kyseliny, připraveného ze stejných komponent jako v příkladu 5, se rozmíchá v 1 566 g o-dichlorbenzenu, přidá se 26,6 g směsi 2,3-dimetylanilinu a 3,4-dimetylanilinu v poměru 1 : 1, směs se zahřeje na 140 až 145 °C a míchá při této teplotě po dobu 2 hodin. Suspenze pigmentu se při 140 °C zfiltruje, koláč promyje horkým o-dichlorbenzenem,

etanolem a nakonec vodou. Po usušení se získá 84,0 g zlatově žlutého pigmentu.

Příklad 7

70,6 g dichloridu dikarboxylové kyseliny, připraveného ze stejných komponent jako v příkladu 5, se rozmíchá v 1 566 g o-dichlorbenzenu, přidá se 29,3 g směsi 4-amino- a 5-aminoindanů v poměru 1 : 1, směs se zahřeje na 140 až 145 °C a míchá při této teplotě 2 hodiny. Suspenze pigmentu se při 140 °C zfiltruje, koláč promyje horkým o-dichlorbenzenem, etanolem a nakonec vodou. Po usušení se získá 84,0 g zlatově žlutého pigmentu.

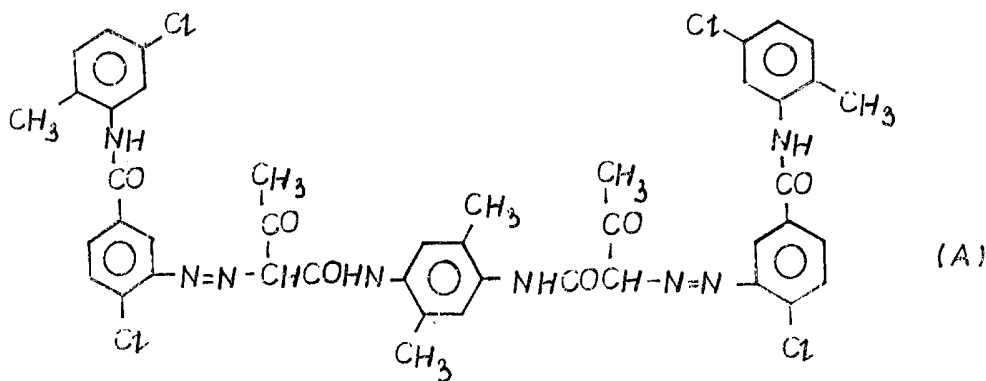
Příklad 8

72,6 g dichloridu dikarboxylové kyseliny, připraveného ze stejných komponent jako v příkladu 2, se rozmíchá v 1 566 g o-dichlorbenzenu, přidá se 26,6 g směsi 2,3-dimetylanilinu a 3,4-dimetylanilinu v poměru 1 : 1, směs se zahřeje na 140 až 145 °C a míchá při této teplotě 2 hodiny. Suspenze pigmentu se zfiltruje při 140 °C, koláč promyje horkým o-dichlorbenzenem, etanolem a nakonec vodou. Po usušení se získá 85,0 g žlutého pigmentu.

Příklad 9

74,7 g dichloridu dikarboxylové kyseliny, připraveného ze stejných komponent jako v příkladu 3, se rozmíchá v 1 566 g o-dichlorbenzenu, přidá se 26,6 g směsi 2,3-dimetylanilinu a 3,4-dimetylanilinu v poměru 1 : 1, směs se zahřeje na 140 až 145 °C a míchá při této teplotě 2 hodiny. Suspenze pigmentu se zfiltruje při 140 °C, koláč promyje horkým o-dichlorbenzenem, etanolem a nakonec vodou. Po usušení se získá 88,0 g zelenavě žlutého pigmentu.

Pro ilustraci jsou v následující tabulce uvedeny základní koloristické vlastnosti pigmentů z příkladů 6 až 9 s vlastnostmi dosud používaných pigmentů, v patentové literatuře definovaných vzorci A, B a C.



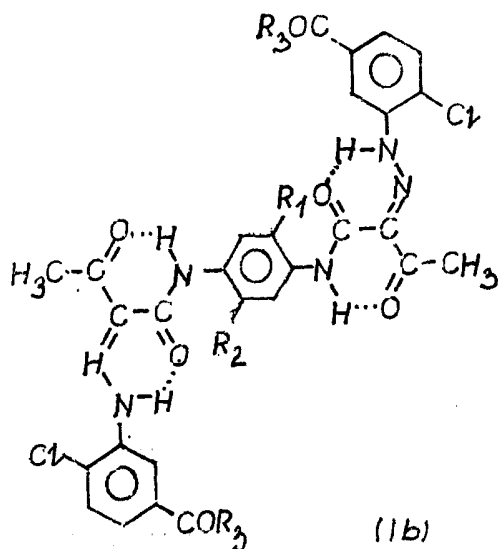
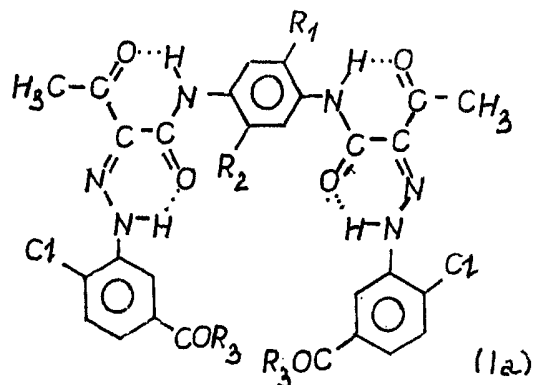
C. I. Pigment Yellow 95

Další příklady provedené analogicky dle příkladů 1 až 9, jsou uvedeny v následujícím přehledu:

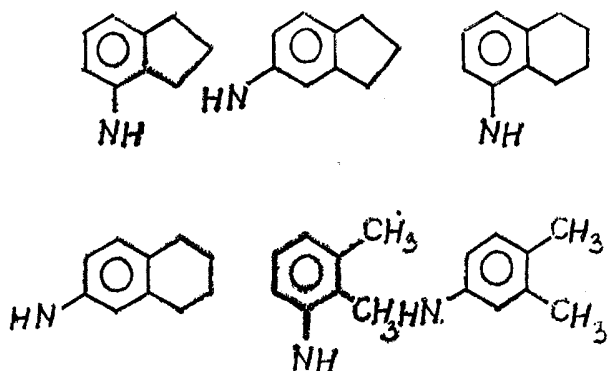
Příklad	Použitý 1,4-bisacetoacetyl- amino-disubstituovaný benzen	Použitý amin, resp. směs aminů obecného vzorce R ₃ H	Použitá rozpouštědla
10	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2,5-dimetylbenzen	5-aminoindan	o-dichlorbenzen
11	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2,5-dimetylbenzen	2,3-dimetylanilin	techn. dichlorbenzeny
12	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2,5-dimetylbenzen	3,4-dimetylanilin	o-dichlorbenzen
13	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2,5-dimetylbenzen	6-aminotetralin	techn. trichlorbenzeny
14	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2-chlor-5-metylbenzen	4-aminoindan	2,4-dichlortoluen
15	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2-chlor-5-metylbenzen	2,3-dimetylanilin	o-dichlorbenzen
16	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2-chlor-5-metylbenzen	3,4-dimetylanilin	o-dichlorbenzen
17	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2-chlor-5-metylbenzen	5-aminotetralin	o-dichlorbenzen
18	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2-chlor-5-metylbenzen	6-aminotetralin	o-dichlorbenzen
19	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2,5-dichlorbenzen	4-aminoindan	o-dichlorbenzen
20	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2,5-dichlorbenzen	5-aminoindan	o-dichlorbenzen
21	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2,5-dichlorbenzen	3,4-dimetylanilin	techn. trichlorbenzeny
22	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2,5-dichlorbenzen	5-aminotetralin	techn. trichlorbenzeny
23	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2,5-dichlorbenzen	6-aminotetralin	techn. trichlorbenzeny
24	1,4-fenylendiamin	2,3-dimetylanilin	2,4-dichlortoluen
25	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2-chlor-5-metylbenzen	směs 4- a 5-amino- indanů	o-chlortoluen
26	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2-chlor-5-metylbenzen	směs 5- a 6-amino- tetralinů	techn. chlortolueny
27	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2,5-dichlorbenzen	směs 4- a 5-amino- indanů	techn. chlortolueny
28	1,4-bisacetoacetyl-amino- -2,5-dichlorbenzen	směs 5- a 6-amino- tetralinů	techn. dichlorbenzeny

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kondenzační hydrazopigmenty obecného vzorce Ia, příp. Ib

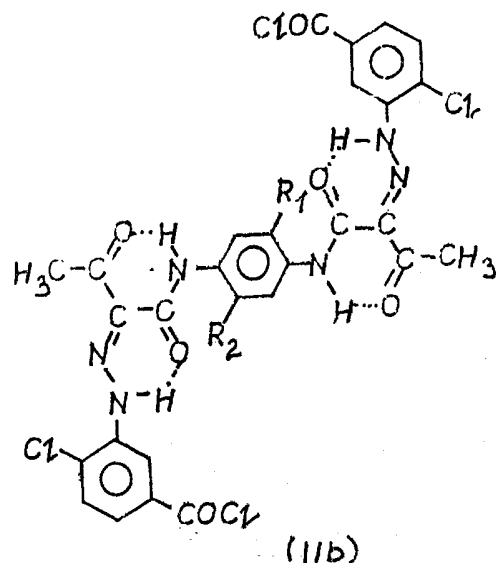
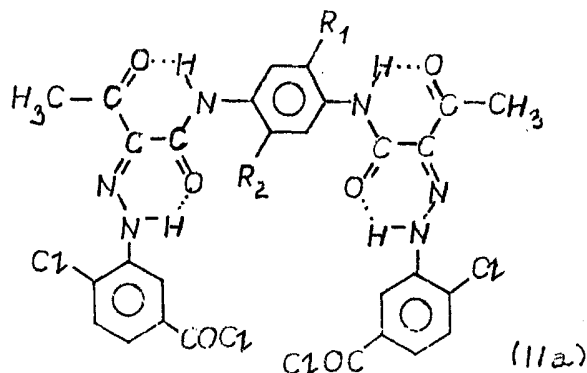


kde R₁ = H, CH₃, Cl, R₂ = H, CH₃, Cl, přičemž R₁ a R₂ mohou být stejné nebo rozdílné, R₃ značí



a jejich směsi, v nichž R₃ jsou zbytky obou izomerních aminoindanů, nebo obou aminotetralinů anebo obou xylylidinů.

2. Způsob přípravy kondenzačních hydrazopigmentů, výše uvedeného vzorce Ia, resp. Ib vyznačený tím, že se nechávají reagovat sloučeniny obecného vzorce IIa, resp. IIb



s aminy obecného vzorce R₃H, kde R₃ má výše uvedený význam, v prostředí chlorovaných aromatických rozpouštědel, příp. za přítomnosti činidel vázajících chlorovodík uvolněný z kondenzace.