

2

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

68 508

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22a,29/20

Zgłoszono: 02.IV.1968 (P. 126 175)

Pierwszeństwo: 03.IV.1967 Szwajcaria

MKP C09b 29/20

Opublikowano: 29.XII.1973

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania monoazowych barwników pigmentowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych cennych monoazowych barwników pigmentowych o wzorze 1, w którym X_1 oznacza atom wodoru lub chlorowca, rodnik alkilowy, alkoksylowy, aryloksylowy lub grupę estru kwasu karboksylowego, X_2 oznacza atom wodoru lub chlorowca, rodnik alkilowy, alkoksylowy lub aryloksylowy, R_1 oznacza resztę naftalenową, w której grupa azowa hydroksylowa i karboksyamidowa umiejscowione są w pozycji 1, 2, 3, Y_1 i Y_2 oznaczają atomy wodoru lub chlorowca, rodniki alkilowe, alkoksylowe lub trójfluorometylowe, Z_1 i Z_2 oznaczają atomy wodoru, atomy chlorowca, rodniki alkilowe, alkoksylowe lub grupę estrową kwasu karboksylowego, przy czym co najmniej jeden z symboli X_2 i Z_1 oznacza atom chlorowca, rodnik alkilowy, alkoksylowy lub grupę estrową kwasu karboksylowego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że pochodną dwuazową lub dwuazoamidową aminy o wzorze 2, w którym X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenie, sprzęga się z naftolem o wzorze 3, w którym Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, przy czym tak dobiera się składniki, aby co najmniej jeden z symboli X_2 i Z_2 oznaczał atom chlorowca, rodnik alkilowy, alkoksylowy lub grupę estrową kwasu karboksylowego.

Związki według wynalazku są pigmentami i dlatego też wytworzone barwniki nie mogą zawierać

2

grup nadających rozpuszczalność w wodzie, takich jak grupy sulfanowe lub karboksylowe.

W sposobie według wynalazku można stosować związki dwuazowe takich amin, jak amid kwasu 3-aminobenzoowego, amid 4-chloro-aminobenzo-
sowy, amid 4-metylo-3-aminobenzoowy, amid 4-
-metoksy-3-aminobenzoowy, 4-etoksy-3-amino-
benzoowy, amid 4-fenoksy-3-aminobenzoowy,
amid 4-(4'-chloro)-fenoksy-3-aminobenzoowy,
10 amid 4-(2',4'-dwu-chloro)-fenoksy-3-aminobenzo-
owy, amid 4-karbometoksy-3-amino-benzoowy,
amid 4-karboetoksy-3-aminobenzoowy, amid 4-
metylomerkapto-3-aminobenzoowy, amid 4-fenylomerkapto-3-aminobenzoowy, amid 4-(4'-feny-
15 lo)-fenoksy-3-aminobenzoowy, amid 4-(4'-mety-
lo)-fenoksy-3-aminobenzoowy, amid 5-amino-2,4-
-dwuchloro-benzoowy, amid 5-amino-2,4-dwu-
metylobenzoowy, amid 5-amino-2,4-dwumetoksy-
benzoowy.

Zamiast związków dwuazowych można również stosować związki dwuazoamidowe, zwłaszcza o wzorze 4, w którym R_2 i R_3 oznaczają reszty alkilowe, przy czym reszty R_2 i R_3 mogą razem z atomem azotu tworzyć pierścień heterocykliczny, przykładowo piperidynowy lub morfolidenowy.

Szczególnie korzystny sposób wytwarzania związków o ogólnym wzorze 1 polega na tym, że jako składnik sprzęgania stosuje się naftol o wzorze 5, w którym X oznacza atom wodoru lub grupę chlo-

rowca, grupę alkilową, alkoksylową lub cyjanową, a Y_1 , Y_2 , Z_1 i Z_2 mają wyżej podane znaczenie.

Związki dwuazoamidowe stosowane w sposobie według wynalazku mogą być otrzymane w znany sposób przez sprzęganie odpowiedniej soli dwuazoniowej z aminą pierwszorzędową, a zwłaszcza z drugorzędową. Do tego celu nadają się najrozmaitsze aminy, przykładowo aminy alifatyczne jak metyloamina, etyloamina, etanoloamina, propyloamina, izopropyloamina, butyloamina, heksyloamina, a szczególnie amina dwumetylowa, dwuetylowa, metyloetanoloamina, amina dwupropylova, dwuizopropylova lub dwubutylova, kwas amino-octowy, N-metyloamino-octowy, butyloamino-octowy, kwas aminoetanosulfonowy, N-metylo-aminoetanosulfonowy, guanyloetanosulfonowy, kwas β -aminoetylosiarkowy, aminy alicykliczne, jak cykloheksyloamina, N-metylo-cykloheksyloamina, dwucykloheksyloamina, aminy aromatyczne, jak kwas 4-aminobenzoowy, kwas sulfanilowy, kwas 4-sulfo-2-aminobenzoowy, 4-sulfofenyloguanidyna, kwas 4-N-metyloaminobenzoowy, 4-N-etyloaminobenzoowy, 1-aminonaftaleno-4-sulfonowy, 1-aminonaftaleno-2,4-dwusulfonowy, aminy heterocykliczne, jak piperydyna, morfolina, pirrolidyna, dwuwodorindol i wreszcie cyjanamid sodu lub dwucyjanodwuamid.

Otrzymane związki dwuazoamidowe z reguły są trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie i mogą być wydobyte ze środowiska reakcji w postaci krystalicznej ewentualnie przez wysolenie. W wielu przypadkach wilgotne placki filtracyjne mogą być stosowane do dalszej reakcji. W niektórych zaś przypadkach okazało się korzystne dwuazoamidy odwadniać przez dalszą reakcję przez suszenie pod obniżonym ciśnieniem lub po rozтворzeniu w organicznym rozpuszczalniku oddzielać wodę przez destylację azeotropową.

Jako składniki azowe stosuje się korzystnie naftole o wzorze 5, w którym X oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową, lub cyjanową, Y_1 , Y_2 , Z_1 i Z_2 mają wyżej podane znaczenie. Jako przykłady można wymienić następujące naftole: 4'-benzoilaminofenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-chloro)-benzoilamino]-fenyloamid 2-hydroksy-3-naftoesowy, [4'-(3"-chloro)-benzoilamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(2"-chloro)-benzoilamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-metylo)-benzoilamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-metoksy)-benzoilamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-fenylo)-benzoilamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-karbometoksy)-benzoilamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-4"-acetyloamino]-benzoilaminofenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-formyloamino)-benzoilamino-fenyloamid] kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(2"-metylo)-benzoilamino-fenyloamid] kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(2"-metoksy)-benzoilamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(2",4"-dwuchloro)-benzoilamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(2",5"-dwuchloro)-benzoilamino-fenyloamid]

kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-chloro)-benzoilamino-2',5'-dwuchloro]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-fenylo)-benzoilamino-2',5'-dwuchloro]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-metylo)-benzoilamino-2',5'-dwuchloro]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-chloro)-benzoilamino-2',5'-dwumetylo]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-metoksy)-benzoilamino-2',5'-dwumetylo]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(2"-chloro)-benzoilamino-2',5'-dwumetylo]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-chloro)-benzoilamino-2',5'-dwumetoksy]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(2"-chloro)-benzoilamino-2',5'-dwumetoksy]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-metylo)-benzoilamino-2',5'-dwumetoksy]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-metoksy)-benzoilamino-2',5'-dwumetoksy]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(2",4"-dwuchloro)-benzoilamino-2',5'-dwumetoksy]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-acetyloamino)-benzoilamino-2',5'-dwumetoksy]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-formyloamino)-benzoilamino-2',5'-dwumetoksy]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-chloro)-benzoilamino-2'-trójfluorometylo]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-metylo)-benzoilamino-2'-metylo]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-chloro)-benzoilamino-2'-metylo-5'-metoksy]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(2"-chloro)-benzoilamino-2'-metoksy-5'-chloro]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(2",4"-dwuchloro)-benzoilamino-3'-metylo]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(2"-metylo)-benzoilamino-2'-chloro]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(3"-chloro)-benzoilamino-3'-metoksy]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-chloro)-benzoilamino-3'-chloro]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-chloro)-benzoilamino]-fenyloamid kwasu 6-bromo-2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(2",4"-dwuchloro)-benzoilamino]-fenyloamid kwasu 6-metoksy-2-hydroksy-3-naftoesowego, [4'-(4"-metylo)-benzoilamino-2',5'-dwuchloro]-fenyloamid kwasu 6-cyano-2-hydroksy-3-naftoesowego.

Korzystnie sprzęganie prowadzi się w taki sposób, że kwaśny roztwór soli dwuazoniowej łączy się z alkalicznym roztworem składnika sprzęgania. Wodorotlenek metalu alkalicznego wprowadza się do roztworu składnika sprzęgania, korzystnie w takiej ilości, aby można było zubożyć kwas mineralny wyzwajający się przy sprzęganiu z solą dwuazoniową. Sprzęganie korzystnie przebiega przy wartości pH 4—6. Tę wartość pH ustala się przez dodanie buforu. Jako bufony odpowiednie są np. zwłaszcza sole metali alkalicznych z kwasem mrówkowym, fosforowym lub zwłaszcza kwasem octowym. Alkaliczny roztwór składnika biernego zawiera korzystnie środek zwilżający, dyspergujący lub emulgujący, zwłaszcza sulfonian aralkilowe, jak sulfonian dodecylobenzenu, lub sól sodową

kwasu 4,1'-naftylometanosulfonowego, produkty polikondensacji tlenków alkilenowych jak produkty oddziaływania tlenku etylenu na p-III-rzęd.-oktylofenol, ponadto estry alkilowe produktów sulfonowego oleju rycynowego, przykładowo n-butyłowy ester sulfonowanego oleju rycynowego. Zawiesina składnika biernego może także korzystnie zawierać koloidy ochronne, np. metylocelulozę lub mniejsze ilości obojętnego rozpuszczalnika organicznego trudno rozpuszczalnego lub wcale nierozpuszczalnego w wodzie, jak np. ewentualnie chlorowcowane lub nitrowane węglowodory aromatyczne, takie jak benzen, toluen, ksylen, chlorobenzen, dwuchlorobenzeny lub nitrobenzen, jak też alifatyczne chlorowcowe węglowodory, jak np. czterochlorowęglowodory lub trójchloroetylen, ponadto rozpuszczalniki organiczne mieszające się z wodą, jak aceton, eter jednometyłowy glikolu etylenowego, metyloetyloketon, metanol, etanol lub izopropanol.

Sprzęganie można również korzystnie prowadzić w ten sposób, że kwaśny roztwór soli dwuazonowej z alkalicznym roztworem składnika sprzęgania łączy się w sposób ciągły w dyszy mieszającej, przy czym następuje natychmiastowe sprzęganie tych składników. Należy przy tym uważać, aby składniki, jak składnik dwuazowy i składnik sprzęgania znajdowały się w dyszy w równoważnikowych ilościach, przy czym korzystne jest wprowadzanie składnika sprzęgania w niewielkim nadmiarze przy kontrolowaniu wartości pH cieczy w dyszy. Również należy dbać o silny ruch wirowy obu cieczy znajdujących się w dyszy. Powstającą zawiesinę barwnika odbiera się szybko z dyszy, a barwnik oddziela się przez sączenie. Sprzęganie związku dwuazoamidowego z naftolem prowadzi się korzystnie w rozpuszczalniku organicznym, np. chlorobenzenie, o-dwuchlorobenzenie, nitrobenzenie, pirydynie, glikolu etylenowym, eterze jednometyłowym lub jednoetyłowym glikolu etylenowego, dwumetyloformamidzie, kwasie mrówkowym lub octowym.

Przy stosowaniu rozpuszczalników, które mieszają się z wodą nie jest konieczne stosowanie związków dwuazoamidowych w postaci bezwodnej, np. można stosować związki te w postaci placka wilgotnego, filtracyjnego. Rozszczepienie związku dwuazoamidowego poprzedzające proces sprzęgania prowadzi się w środowisku kwaśnym. Jeśli stosuje się rozpuszczalnik obojętny, wówczas konieczne jest dodanie kwasu na przykład solnego, siarkowego, mrówkowego lub octowego.

Sprzęganie korzystnie prowadzi się na gorąco, zwłaszcza w temperaturze 80—180°C, przy czym na ogół sprzęganie przebiega szybko i całkowicie.

Otrzymane pigmenty jako związki nierozpuszczalne wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej przez odsączenie. Ponieważ produkty uboczne pozostają w roztworze, otrzymane pigmenty wytrącają się w stanie wybitnej czystości. Pigmenty otrzymane przez sprzęganie w środowisku wodnym, wskazane jest traktować następnie organicznymi rozpuszczalnikami. Dalszą korzyścią sposobu według wynalazku jest wysoka wydajność, dogod-

na postać techniczna i stałość właściwości otrzymanych pigmentów.

Pigmenty otrzymane sposobem według wynalazku, dzięki ich dogodnym właściwościom nadają się do najrozmaitszych zastosowań pigmentów, np. w postaci subtelnie rozproszonej do barwienia w masie przedniej jedwabiu sztucznego i wiskozy lub eterów albo estrów celulozy, bądź do barwienia superpoliamidów względnie superpoliuretanów lub poliestrów, jak też do wytwarzania zabarwionych lakierów lub farb malarskich, roztworów lub produktów z acetylocelulozy, nitrocelulozy, naturalnych lub sztucznych żywicy jak żywice polimeryzacyjne lub kondensacyjne, np. aminoplasty, żywice alkidowe, fenoplasty, poliolefiny, jak polistyren, polichlorek winylu, polietylen, polipropylen, poliakrylonitryl, guma, kazeina, silikon lub żywice silikonowe. Ponadto pigmenty te stosuje się korzystnie do wytwarzania kredek, preparatów kosmetycznych lub płyt laminowanych.

Sposób według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady, w których o ile nie podano inaczej, części oznaczają części wagowe, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 51 części amidu 5-amino-2,4-dwuchlorobenzoowego rozpuszczone w 200 częściach wody i 70 częściach 30% kwasu solnego i mieszając dwuazowano w temperaturze 0—5°, za pomocą 74 części 4N roztworu azotynu sodowego, po czym mieszano jeszcze w ciągu 30 minut, przesączono i odczyn mieszaniny poreakcyjnej doprowadzono do wartości pH=5.5 za pomocą octanu sodowego.

Roztwór składnika biernego wytworzono przez rozpuszczenie 104 części 4'-(4"-chloro)-benzoiloamino-feniloamidu kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego w 800 częściach etanolu i 100 częściach 30% ługu sodowego. Roztwór ten rozcieńczono następnie 500 częściami wody.

Roztwór dwuazowy zbuforowano 80 częściami lodowatego kwasu octowego i dodawano roztwór składnika sprzęgania w ciągu 30 minut w temperaturze 5—15°, przy utrzymywaniu wartości pH 5—6. Sprzęganie jest zakończone w ciągu godziny. Zawiesinę barwnika zakwasza się kwasem solnym do odczynu kwaśnego wobec wskaźnika Kongo, sączy a osad przemywa się wodą do zobojętnienia i usunięcia soli. Wilgotne placki filtracyjne rozprowadza się w mieszaninie stanowiącej 2400 części eteru jednoetyłowego glikolu etylenowego i 2000 części o-dwuchlorobenzenu, a następnie ogrzewa się i sączy. Osad przemywa się początkowo eterem jednoetyłowym glikolu etylenowego, a następnie metanolem i suszy się pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 70—80°. Otrzymany z dobrą wydajnością barwnik o wzorze 6, stanowi pomarańczowy pigment, który jest trudno rozpuszczalny lub wcale nierozpuszczalny w zwykłych rozpuszczalnikach oraz barwi folie polichlorowinyłowe na pomarańczowo-czerwone odcienie o doskonałej odporności na światło, migrację i ponowne lakierowanie.

W tablicy I wymieniono dalsze barwniki, które można wytworzyć według wyżej podanego sposobu, jeśli stosuje się zdwuazowane aminy, wymienione w kolumnie I tej tablicy i sprzęga je z naftolami

wymienionymi w kolumnie II tej tablicy. W kolumnie III podano odcienie wybarwień polichloru winylu, otrzymane za pomocą wytworzonych pigmentów.

Tablica I

	I	II	III
1	amid kwasu 5-amino-2,4-dwuchlorobenzoowego	[4'-(4"-metylo)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	pomarańczowo-czerwony
2	"	[4'-(4"-chloro)-benzoiloamino-2',5'-dwuchloro]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	pomarańczowo-czerwony
3	"	[4'-(4"-metoksy)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowy	pomarańczowo-czerwony
4	"	[4'-(2",4"-dwuchloro)-benzoiloamino-2',5'-dwuchloro]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	pomarańczowo-czerwony
5	"	[4'-(2", 4"-dwuchloro)-benzoiloamino-2', 5'-dwuchloro]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
6	"	[4'-(4"-metylo)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
7	"	[4'-(4"-metoksy)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
8	amid kwasu 5-amino-2,4-dwuchlorobenzoowego	[4'-(4"-chloro)-benzoiloamino-2',5'-dwumetoksy]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	niebiesko-czerwony
9	"	[4'-(4"-chloro)-benzoiloamino-2',5'-dwuchloro]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
10	amid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego	[4'-(4"-chloro)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	pomarańczowy
11	"	[4'-(4"-chloro)-benzoiloamino-2',5'-dwumetylo]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
12	"	[4'-(4"-metoksy)-benzoiloamino-2',5'-dwumetylo]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	szkariatny
13	"	[4'-(4"-chloro)-benzoiloamino-2',5'-dwumetylo]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	szkariatny
14	"	[4'-(4"-metylo)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
15	"	[4'-(4"-metoksy)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
16	"	[4'-(4"-fenylo)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	szkariatny
17	amid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego	[4'-(4"-chloro)-benzoiloamino-2',5'-dwumetoksy]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	brązowy
18	"	[4'-(4"-karbometoksy)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	pomarańczowy
19	"	[4'-(2",4"-dwuchloro)-benzoiloamino-2',5'-dwuchloro]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	pomarańczowy

	I	II	III
20	„	[4'-(4''-acetyloamino)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
21	amid kwasu 4-chloro-3-aminobenzooesowy	[4'-(2''-chloro)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	szkariatny
22	„	[4'-(2'',5''-dwuchloro)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
23	amid 4-metylo-3-aminobenzooesowy	[4'-(4''-chloro)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
24	amid 4-(4'-chloro)-fenoksy-3-aminobenzooesowy	[4'-(4''chloro)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	szkariatny
25	„	[4'-(4''-metoksy)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	szkariatny
26	amid 4-metoksy-3-aminobenzooesowy	[4'-(4''-metoksy)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	niebiesko-czerwony
27	„	[4'-(4''-metylo)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	niebiesko-czerwony
28	amid 5-amino-2,4-dwuchlorobenzooesowy	[4'-(4''-chloro)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 6-bromo-2-hydroksy-3-naftoesowego	szkariatny
29	„	[4'-(4''-chloro)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 6-metoksy-2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
30	amid kwasu 5-amino-2,4-dwuchlorobenzooesowego	[4'-(4''-metylo)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 6-cyjano-2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
31	amid kwasu 4-karbometyksy-3-aminobenzooesowego	[4'-(4''-chloro)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
32	amid kwasu 4-etoksy-3-aminobenzooesowego	[4'-(4''-chloro)-benzoiloamino]-fenyloamid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	niebiesko-czerwony

Przykład II. 2,7 części związku dwuazoaminowego o wzorze 7, otrzymanego przez sprzęganie w środowisku alkalicznym zdwuazowanego amidu 4-metoksy-3-aminobenzooesowego z dwuetyloaminą, oraz 3,96 części [4'-(4''-metylo)-benzoiloamino]-anilidu 2-hydroksy-3-naftoesowego zawieszonego w 120 częściach o-dwuchlorobenzenu, ogrzano do temperatury 60—70° i zadano 10 częściami lodowatego kwasu octowego. Następnie mieszano w ciągu 1 godziny w temperaturze 120—125°, po upływie tego czasu jest zakończone rozszczepienie związku dwuazoaminowego i sprzęganie w środowisku czysto organicznym. Czerwony pigment odsączono na gorąco, przemyto gorącym o-dwuchlorobenzenem, metanolem i wodą. Po wysuszeniu pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 80°, otrzymano 5,5 części barwnika monoazowego o wzorze 8, co odpowiada 96% wydajności teoretycznej. Pigment ten jest trudno lub zupełnie nierozpuszczalny w zwykłych rozpuszczalnikach i barwi polichlorek winylu na niebieskawo-czerwone odcienie o doskonałej odporności na światło, ponowne lakierowanie i migrację.

Takie same wyniki otrzymano, gdy w niniejszym przykładzie zamiast czystego związku dwuazoaminowego zastosowano placek filtracyjny zawierający około 10% wody.

W odpowiedni sposób mogą być poddawane reakcji dwuazoaminowe związki z naftolami w celu otrzymania pigmentów.

W tablicy II wymieniono dalsze pigmenty, które można wytworzyć według wyżej podanego sposobu jeśli stosuje się związki dwuazoaminowe wytworzone z dwuazowych aminobenzenów wymienionych w kolumnie I tej tablicy i z amin wymienionych w kolumnie II, sprzęgane ze składnikami azowymi wymienionymi w kolumnie III. W kolumnie IV podano odcień barwy folii polichlorowinylowej zabarwionej odpowiednim pigmentem.

Przykład III. 65 części polichloroku winylu, 35 części ftalanu dwuoktylowego i 0,2 części pigmentu otrzymanego według przykładu I wymieniano ze sobą, a następnie rozwalcowano na dwuwalcowym kalandrze w ciągu 7 minut w temperaturze 140°. Otrzymano pomarańczowo-czerwoną folię o bardzo dobrej odporności na światło, migrację i ponowne lakierowanie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania monoazowych barwników pigmentowych o wzorze 1, w którym X₁ ozna-

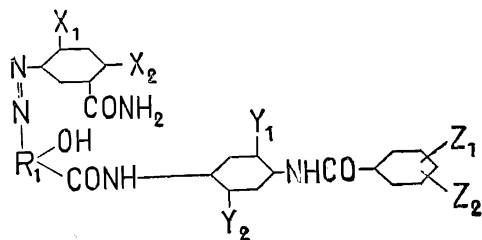
Tablica II

	I	II	III	IV
1	amid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoesowego	dwumetyloamina	[4'-(4''-fenylo)-benzoiloamino]-anilid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	niebiesko-czerwony
2	amid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoesowego	dwumetyloamina	[4'-(4''-metoksy)-benzoiloamino]-anilid kwasu hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
3	amid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoesowego	dwumetyloamina	[4'-(4''-chloro)-benzoiloamino]-anilid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	niebiesko-czerwony
4	amid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoesowego	dwumetyloamina	[4'-(2'',4''-dwuchloro)-benzoiloamino]-anilid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	niebiesko-czerwony
5	amid kwasu 4-metylo-3-aminobenzoesowego	piperydyna	[4'-(4''-metylo)-benzoiloamino]-anilid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony
6	amid kwasu 2,4-dwuchloro-5-aminobenzoesowego	piperydyna	[4'-(4''-metylo)-benzoiloamino]-anilid kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego	czerwony

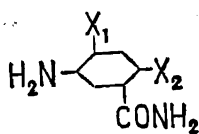
cza atom wodoru lub chlorowca, rodnik alkilowy, alkoksylowy, arylok sylowy lub grupę estrową kwasu karboksylowego, X_2 oznacza atom wodoru lub chlorowca, rodnik alkilowy, alkoksylowy lub arylok sylowy, R_1 oznacza resztę naftalenową, w której grupa azowa, hydroksylowa i amidowa kwasu karboksylowego umiejscowione są w pozycji 1, 2, 3, Y_1 i Y_2 oznaczają atomy wodoru lub chlorowca, rodniki alkilowe, alkoksylowe lub trójfluorometylowe, Z_1 i Z_2 oznaczają atomy wodoru, chlorowca, rodniki alkilowe, alkoksylowe lub grupę estrową kwasu karboksylowego, przy czym co najmniej jeden z symboli X_2 i Z_1 oznacza atom chlorowca, rodnik alkilowy, alkoksylowy lub grupę estrową kwasu karboksylowego, **znamienny**

tym, że pochodną dwuazową lub dwuazoamidową aminy o wzorze 2, w którym X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenie, sprzęga się z naftolem o wzorze 3, w którym Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, przy czym tak dobiera się składniki, aby co najmniej jeden z symboli X_2 i Z_1 oznaczał atom chlorowca, rodnik alkilowy, alkoksylowy lub grupę estrową kwasu karboksylowego.

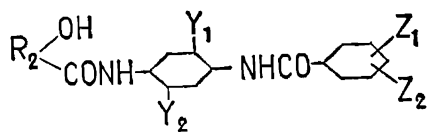
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako składnik sprzęgania stosuje się naftol o wzorze 5, w którym X oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową lub cyjanową, a Y_1 , Y_2 , Z_1 i Z_2 mają wyżej podane znaczenie.



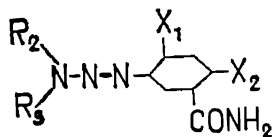
Wzór 1



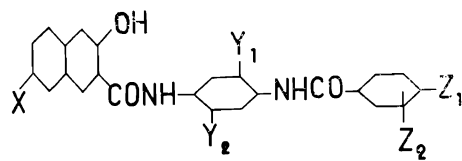
Wzór 2



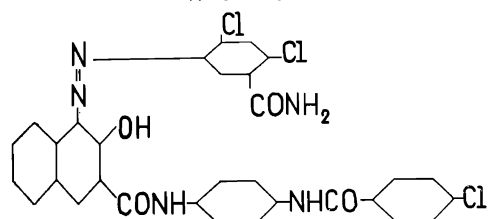
Wzór 3



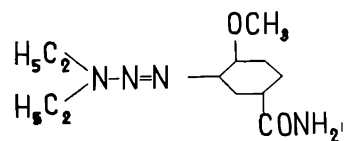
Wzór 4



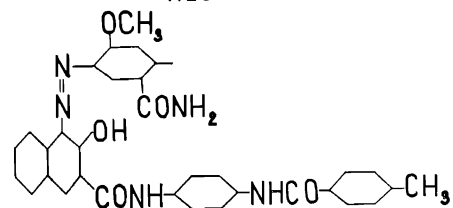
Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8