

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

67 706

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22a,43/00

Zgłoszono: 21.III.1969 (P 132 483)

Pierwszeństwo: _____

MKP C09b 43/00

Opublikowano: 10.VI.1973

UKD

Twórca wynalazku: Lech Wojciechowski

Właściciel patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwni-
ków, Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania nowych kondensowanych pigmentów azowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych kondensowanych pigmentów azowych o ogólnym wzorze 1, w którym X i Y oznaczają grupę iminową, atom siarki lub atom tlenu i mogą być jednakowe lub różne, jeden lub dwa spośród podstawników A, B i C oznaczają grupy określone wzorami 2, 3 i 4, w których Ar, Ar' i Ar'' oznaczają reszty aryłowe składników czynnych lub biernych barwników azowych, a pozostałe spośród podstawników A, B i C oznaczają atomy wodoru lub chlorowców albo grupy alkoksylowe lub benzoiloaminowe i mogą być jednakowe lub różne.

Spośród podobnych pigmentów o układzie skondensowanym znane są pigmenty, zawierające w swej cząsteczce pierścień 1,4-ditiinowy, łączący dwa układy chinoksaliny, otrzymywane działaniem 2,3-dwumerkaptochinoksaliny lub jej pochodnych na 2,3-dwuchlorochinoksalinę lub jej pochodne oraz pigmenty, zawierające w swej cząsteczce pierścień 1,4-ditiinowy, łączący układ chinoksaliny z układem 1,4-naftochinonu, otrzymywane działaniem 2,3-dwumerkaptochinoksaliny lub jej pochodnych na 2,3-dwuchloro-1,4-naftochinon lub jego pochodne.

Znane są również pigmenty azowe o układzie skondensowanym, zawierające w swej cząsteczce pierścień alicykliczny, posiadający układ 1,4-dwutia, 1,4-dwuoksa, 1,4-dwuaza, 1-aza-4-oksa i 1-aza-4-tia, łączący dwie cząsteczki chinoksaliny. Pigmenty te otrzymuje się na drodze kondensacji chlorków kwasowych barwników mono- lub disazowych z 6-ami-

2

no- lub 6,6'-albo 6,7'-dwuamino-1,4-dwutia-, -1,4-dwuoksa-, -1,4-dwuaza-, -1-aza-4-oksa- lub -1-aza-4-tia -1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliną lub jej pochodnymi albo na drodze kondensacji wymienionych wyżej pochodnych 1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny z chlorkami aromatycznych lub heterocyklicznych kwasów hydroksykarboksylowych i następnego sprzęgania otrzymanych produktów kondensacji ze zdwuazowanymi aminami aromatycznymi względnie na drodze kondensacji wymienionych pochodnych 1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny z chlorkami produktów kondensacji aromatycznych kwasów aminokarboksylowych z aryliidami lub dwuaryliidami kwasu acetylooctowego.

Pigmenty azowe o układzie skondensowanym, zawierające w cząsteczce ugrupowania 1,4-dwutia, 1,4-dwuoksa, 1,4-dwuaza, 1-aza-4-oksa i 1-aza-4-tia, łączące układ chinoksaliny z układem 1,4-naftochinonu, nie były dotychczas znane.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się barwniki o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, na drodze kondensacji chlorku kwasowego barwnika mono- lub disazowego o wzorze 5, 6 lub 7, w których wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, w stosunku molowym 1:1 lub 2:1 ze związkiem o wzorze ogólnym 8, w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie i a, b oraz c oznaczają atomy wodoru lub chlorowca albo grupy alkoksylowe, benzoiloaminowe lub aminowe i mogą być jednakowe lub

różne, przy czym przynajmniej jeden spośród podstawników a, b i c musi być grupą aminową.

Barwniki o ogólnym wzorze 1 można sposobem według wynalazku otrzymać również na drodze kondensacji chlorku kwasowego aromatycznego kwasu hydroksykarboksylowego takiego, jak kwas β -hydroksynaftoesowy, salicylowy lub 1-fenyl-3-karboksypirazolon-5, w stosunku molowym 1:1 lub 2:1, ze związkiem o wzorze ogólnym 8, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, po czym otrzymany w ten sposób produkt kondensacji sprzęga się w stosunku molowym 1:1 lub 2:1 ze zdwuazowaną aminą aromatyczną lub ze zdwuazowanym barwnikiem monoazowym pochodnym aminoazobenzenu.

Opisane powyżej reakcje kondensacji prowadzi się w środowisku rozpuszczalników organicznych takich, jak toluen, ksylen, chlorobenzen, dwuchlorobenzen, nitrobenzen itp., ewentualnie w obecności trzeciorzędowych amin aromatycznych lub alifatycznych, jak pirydyna, trójetyloamina itp. albo w obecności innych związków, jak np. mocznika, w temperaturze od 70° do wrzenia.

Otrzymane pigmenty przemywa się po ich wyodrębnieniu ze środowiska reakcji rozpuszczalnikami organicznymi takimi, jak chlorobenzen, ksylen, dwuchlorobenzen, dwumetyloformamid, alkohole i inne w temperaturze podwyższonej do temperatury wrzenia włącznie.

Uzyskane sposobem według wynalazku pigmenty są odporne na działanie temperatury do 360°, na działanie rozpuszczalników organicznych takich, jak alkohole, aceton, ksyleny, chlorobenzen, ftalan dwubutylu i inne oraz odznaczają się dobrymi i bardzo dobrymi odpornościami na działanie światła. Pigmenty te barwią tworzywa sztuczne bez zjawiska migracji.

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

Przykład I. 1 część suchego barwnika monoazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprzężanie zdwuazowanej 5-chloro-2-metylo-aniliny z kwasem β -hydroksynaftoesowym, zadaje się 13 częściami chlorobenzenu i wkrapla w temperaturze 70—80° 0,9 części chlorku tionylu lub 1,7 części trójchlorku fosforu. Masę reakcyjną podgrzewa się następnie do temperatury 70—85° w ciągu 1 godziny, po czym chłodzi się ją do temperatury 0—5° i sączy. Otrzymany chlorek kwasowy barwnika dodaje się w temperaturze 75° do mieszaniny 27 części chlorobenzenu, 0,95 części 5-amino-1,4-dwutia-1,4-dwuhydroantrachinono-(2,3-b)-chinoksaliny i 0,5 części pirydyny, po czym ogrzewa w ciągu 2 godzin w temperaturze wrzenia i sączy na gorąco. Osad przemywa się w temperaturze 120—140° najpierw trzykrotnie dwumetyloformamidem, a następnie gorącym alkoholem etylowym. Otrzymuje się z wydajnością 90% czerwony pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Postępując sposobem, podanym w powyższym przykładzie, otrzymuje się również czerwone pigmenty, nie topiące się do temperatury 360°, uży-

wając zamiast podanej w tym przykładzie ilości 5-amino-1,4-dwutia-1,4-dwuhydroantrachinono-(2,3-b)-chinoksaliny

0,72 części 5-amino-6'-etoksy-7'-bromo-1,4-dwutia-1,4-dwuhydroantrachinono-(2,3-b)-chinoksaliny,

0,9 części 5-amino-6'-metylo-1,4-dwutia-1,4-dwuhydroantrachinono-(2,3-b)-chinoksaliny,

0,85 części 5-amino-6'-nitro-1,4-dwutia-1,4-dwuhydroantrachinono-(2,3-b)-chinoksaliny,

0,9 części 6-amino-7'-hydroksy-1,4-dwutia-1,4-dwuhydroantrachinono-(2,3-b)-chinoksaliny lub

0,7 części 6-amino-6'-benzoilamino-1,4-dwutia-1,4-dwuhydroantrachinono-(2,3-b)-chinoksaliny.

Przykład II. 1 część suchego barwnika monoazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprzężanie zdwuazowanego kwasu 3-amino-4-chlorobenzoowego z 1-amino-3-metylopirazolonem-5, zadaje się 13 częściami chlorobenzenu i wkrapla w temperaturze 70—80° 0,9 części chlorku tionylu. Masę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 70—80° w ciągu 1—2 godzin, następnie oddestylowuje część chlorobenzenu, chłodzi masę do temperatury 0—5° i sączy. Otrzymany chlorek kwasowy barwnika monoazowego dodaje się w temperaturze 120—140° do mieszaniny 25 części o-dwuchlorobenzenu, 0,2—0,3 części mocznika i 0,52 części 6,6'-dwuamino-1,4-dwutia-1,4-dwuhydroantrachinono-(2,3-b)-chinoksaliny, po czym ogrzewa się całość w ciągu 2—3 godzin do temperatury wrzenia i sączy na gorąco. Osad przemywa się najpierw gorącym o-dwuchlorobenzenem, następnie chlorobenzenem i w końcu metanolem lub etanolem. Otrzymuje się z wydajnością 80—85% ciemnożółty pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Postępując sposobem, podanym w powyższym przykładzie, przy użyciu 1 części barwnika monoazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprzężanie zdwuazowanego kwasu 3-amino-4-chlorobenzoowego z o-chloroanilidem kwasu acetylooctowego, 0,35 części chlorku tionylu i 0,5 części 5,6'(7')-dwuamino-1,4-dwuaza-1,4-dwuhydroantrachinono-(2,3-b)-chinoksaliny, otrzymuje się z wydajnością 85—90% żółty pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład III. 1 część suchego barwnika monoazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprzężanie zdwuazowanej 2,5-dwuchloroaniliny z kwasem salicylowym, zadaje się 10 częściami chlorobenzenu i wkrapla w temperaturze 70—80° 1 część chlorku tionylu. Masę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 70—80° w ciągu 1—2 godzin, następnie oddestylowuje część chlorobenzenu i chłodzi całość do temperatury 0—5° i sączy. Otrzymany chlorek kwasowy barwnika monoazowego dodaje się w temperaturze 70—80° do mieszaniny 30 części ksylenu, 0,2—0,25 części trójetyloaminy i 1,15 części 7'-amino-5'-chloro-1-aza-4-tia-1,4-dwuhydroantrachinono-(2,3-b)-chinoksaliny, po czym ogrzewa się całość w ciągu 4—5 godzin w temperaturze wrzenia i sączy na gorąco. Osad przemywa się naj-

pierw gorącym dwumetyloformamidem, a następnie metanolem lub etanolem. Otrzymuje się z wydajnością 80—90% ciemnożółty pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład IV. 1 część barwnika disazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprzęganie zdwuazowanego 2,5-dwumetoksy-4'-nitroaminoazobenzenu z kwasem β-hydroksynaftoesowym, przeprowadza się za pomocą jednego ze sposobów, podanych w przykładach I—III, w chlorek kwasowy. Otrzymałą masę dodaje się w temperaturze 110—130° do mieszaniny 40 części o-dwuchlorobenzenu, 0,75 części 5-amino-6'(7')-chloro-1,4-dwuoksa-1,4-dwuhydro-antrachinono-(2,3-b)-chinoksaliny i 0,3 części mocznika, po czym ogrzewa się masę reakcyjną do temperatury wrzenia w ciągu 2—3 godzin i sączy na gorąco. Osad przemywa się 2—3 razy gorącym dwumetyloformamidem, a następnie etanolem. Otrzymuje się z wydajnością 80% ciemnogrnatowy pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład V. 1 część barwnika monoazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 3-amino-4-chlorobenzoesowego z o-chloroanilidem kwasu acetylooctowego, przeprowadza się w chlorek kwasowy za pomocą jednego ze sposobów, podanych w przykładach I—III. Otrzymałą masę dodaje się w temperaturze 70—80° do mieszaniny 30 części chlorobenzenu, 0,8 części 6-amino-6'(7')-metoksy-1,4-dwtia-1,4-dwuhydro-antrachinono-(2,3-b)-chinoksaliny i 0,2 części pirydyny, po czym ogrzewa się masę reakcyjną w ciągu 2—3 godzin w temperaturze wrzenia i sączy na gorąco. Osad przemywa się na gorąco 2—3 razy o-dwuchlorobenzenem, a następnie etanolem. Otrzymuje się z wydajnością 85% ciemnożółty pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład VI. 1 część kwasu β-hydroksynaftoesowego zadaje się 20 częściami chlorobenzenu, po czym dodaje się 1,9 części 6'-amino-1,4-dwtia-1,4-dwuhydroantrachinono-(2,3-b)-chinoksaliny i podgrzewa całość do temperatury 50—60°, a następnie wkrapla 1,6 części chlorku tionylu. Masę reakcyjną miesza się w ciągu około 30 minut, dodaje 0,5 części pirydyny i podgrzewa do temperatury 100—120°. Wytrącony osad odsącza się na gorąco, przemywa alkoholem i zadaje 30 częściami wody, 1 częścią 40% ługu sodowego i ogrzewa do temperatury 80—90°, po czym sączy się z węglem aktywnym od zanieczyszczeń, chłodzi do temperatury 20° i zakwasza kwasem solnym lub octowym do pH 4—5. Wytrącony osad odsącza się i przemywa wodą, po czym zadaje się go powtórnie 40 częściami wody, 0,75 częściami 40% ługu sodowego i podgrzewa do temperatury 50—60°.

Masę reakcyjną chłodzi się następnie przy pomocy lodu do temperatury 0—5° i wkrapla do niej roztwór 1,25 części zdwuazowanej 4-benzoilamino-2-metoksy-5-metyloaniliny, zobojętnionej uprzednio do pH 5—6. Po stwierdzeniu zaniku składnika czynnego w masie reakcyjnej miesza się jeszcze w ciągu 1 godziny, a następnie podgrzewa do temperatury 60° i sączy. Osad przemywa się wodą i suszy. Otrzymany ciemnofioletowy pigment miesza się z dwumetyloformamidem, podgrzanym do temperatury 120—140° i sączy. Czynność tę powtarza

się 2—3 razy, po czym przemywa osad etanolem. Otrzymuje się z wydajnością 85—90% pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład VII. Postępując sposobem, podanym w przykładzie VI, lecz używając zamiast podanych w tym przykładzie ilości kwasu β-hydroksynaftoesowego i zdwuazowanej 4-benzoilamino-2-metoksy-5-metyloaniliny 0,75 części kwasu salicylowego i 0,8 części zdwuazowanej 2,5-dwuchloroaniliny, otrzymuje się z wydajnością 90—95% żółty pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład VIII. Postępując sposobem podanym w przykładzie VI, lecz używając zamiast podanych w tym przykładzie ilości kwasu β-hydroksynaftoesowego i zdwuazowanej 4-benzoilamino-2-metoksy-5-metyloaniliny 1,15 części 1-fenilo-3-karboksypirazolonu-5 i 0,7 części zdwuazowanej 2-metylo-5-chloroaniliny, otrzymuje się z wydajnością 90% żółty pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład IX. Postępując sposobem, podanym w przykładzie VI, lecz stosując zamiast podanych w tym przykładzie ilości kwasu β-hydroksynaftoesowego i zdwuazowanej 4-benzoilamino-2-metoksy-5-metyloaniliny 1,15 części 1-(p-karboksyfenilo)-3-metylopirazonu-5 i 0,7 części zdwuazowanej 2-metylo-6-chloroaniliny, otrzymuje się z wydajnością 90% żółty pigment nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład X. Postępując sposobem, podanym w przykładzie VI, lecz używając do kondensacji 1,2 części kwasu β-hydroksynaftoesowego, 1 części 5,6'(7')-dwuamino-1-aza-4-oksa-1,4-dwuhydroantrachinono-(2,3-b)-chinoksaliny i 0,8 części chlorku tionylu i sprzęgając następnie otrzymany produkt, charakteryzujący się obecnością dwu cząsteczek kwasu β-hydroksynaftoesowego, z 0,87 częściami zdwuazowanej 5-chloro-2-metyloaniliny, otrzymuje się z wydajnością 85—90% czerwony pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład XI. Postępując sposobem, opisanym w przykładzie VI, lecz używając do reakcji sprzęgania zamiast podanej w przykładzie VI ilości zdwuazowanej 4-benzoilamino-2-metoksy-5-metyloaniliny, 1,45 części zdwuazowanej 2,5-dwumetoksy-4'-nitrobenzenoaminy, otrzymuje się z wydajnością 90% granatowy pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład XII. Postępując sposobem, opisanym w przykładzie X, lecz używając zamiast podanej w przykładzie X ilości zdwuazowanej 5-chloro-2-metyloaniliny 1,7 części 2,5-dwumetoksy-4'-nitroazobenzenoaminy, otrzymuje się z wydajnością 85% granatowy pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

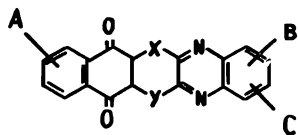
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych kondensowanych pigmentów azowych o ogólnym wzorze 1, w którym X i Y oznaczają grupę aminową, atom siarki lub atom tlenu i mogą być jednakowe lub różne, jeden lub dwa spośród podstawników A, B i C oznaczają grupy, określone wzorami 2, 3 i 4, w których Ar, Ar' i Ar'' oznaczają reszty aryłowe składników czynnych lub biernych barwników azowych, a pozostałe spośród podstawników A, B i C ozna-

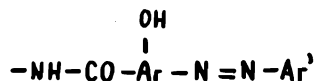
czają atomy wodoru lub chlorowców albo grupy alkoksylowe lub benzoiloaminowe i mogą być jednakowe lub różne, **znamienny tym**, że chlorek kwasowy barwnika mono- lub disazowego o wzorze 5, 6 lub 7, w których wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, kondensuje się w stosunku molowym 1:1 lub 2:1 ze związkiem o wzorze ogólnym 8, w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie i a, b oraz c oznaczają atomy wodoru lub chlorowca albo grupy metoksylowe, benzoiloaminowe, aminowe i mogą być jednakowe lub różne, przy czym przynajmniej jeden spośród podstawników a, b i c musi być grupą aminową albo chlorek kwasowy aromatycznego kwasu hydroksykarboksylowego takiego, jak kwas β -hydroksynaftoesowy, salicylowy, 1-fenilo-3-karboksypirazolon-5 kondensuje się w stosunku molowym 1:1 lub 2:1 ze związkiem o wzorze ogólnym 8, w którym wszy-

stkie symbole mają wyżej podane znaczenie, a następnie otrzymany produkt kondensacji związku o wzorze 8 z aromatycznym kwasem hydroksykarboksylowym sprzęga się w stosunku molowym 1:1 lub 2:1 ze zdwuazowaną aminą aromatyczną lub ze zdwuazowanym barwnikiem monoazowym pochodnym aminoazobenzenu.

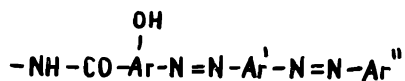
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcje kondensacji chlorków kwasowych ze związkiem o wzorze 8 przeprowadza się w środowisku rozpuszczalników organicznych takich, jak toluen, ksylen, chlorobenzen, dwuchlorobenzen, nitrobenzen itp., ewentualnie w obecności trzeciorzędowych amin aromatycznych lub alifatycznych, jak pirydyna, trójetiloamina itp., albo w obecności innych związków, jak np. mocznika, w temperaturze od 70° do wrzenia.



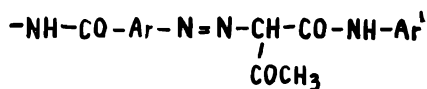
Wzór 1



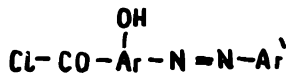
Wzór 2



Wzór 3



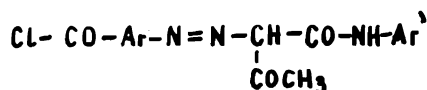
Wzór 4



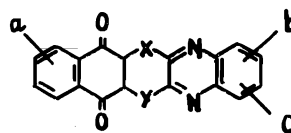
Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8

Cena zł 10,—