

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

79104

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22a,33/16

Zgłoszono: 20.12.1972 (P. 159681)

Pierwszeństwo: _____

MKP C09b 33/16

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 14.07.1975

Twórcy wynalazku: Jerzy Szadowski, Krzysztof Wojciechowski, Zbigniew Niewiadomski
Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania nowych pigmentów disazowych pochodnych 3-hydroksynaftalimidu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pigmentów disazowych pochodnych 3-hydroksynaftalimidu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym Ar oznacza fenylen podstawiony w położeniach o-, m- lub p- wodorem albo grupami: nitrową, alkoksylową, alkilową, chlorowcem, arylokarbamidową lub naftylen podstawiony grupą alkoksylową lub niepodstawiony. R oznacza resztę alkilenową o liczbie atomów węgla w łańcuchu 0–6 albo resztę meta- lub parafenylenową, 1,4-naftylenową, 1,5-naftylenową, albo 1,4-antrachinonylenową, 1,5-antrachinonylenową.

Stwierdzono, że nowe pigmenty disazowe pochodne 3-hydroksynaftalimidu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym Ar i R mają wyżej podane znaczenia wytwarza się według wynalazku drogą ogrzewania dwuamin alifatycznych lub aromatycznych z niewielkim nadmiarem pochodnej bezwodnika fenylo- lub naftyloazonaftalowego w środowisku wrzącego rozpuszczalnika organicznego o temperaturze wrzenia od 130–220°C, z dodatkiem katalizatora kwasowego, jak $ZnCl_2$, $SOCl_2$ i inne lub bez katalizatora. Wydzielony podczas reakcji pigment odsącza się, a następnie przemywa wyżej wymienionym rozpuszczalnikiem organicznym oraz alkoholem, po czym oczyszcza się wilgotny osad pigmentu, traktując go gorącym wodnym roztworem kwasu solnego oraz roztworem węgla sodowego. Następnie pigment odsącza się i przemywa wodą, po czym przemywa alkoholem i suszy.

Nowe pigmenty disazowe pochodne 3-hydroksynaftalimidu wytworzone sposobem według wynalazku charakteryzują się dużą żywością barwy oraz wysokimi trwałościami, przy czym są szczególnie przydatne do barwienia tworzyw sztucznych i lakierów.

Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej przykłady, nie ograniczając jego zakresu. Składniki wymienione w przykładach podane są w częściach wagowych.

Przykład I. Do roztworu 3,56 części 2,5-dwuchloroaniliny w 43,6 częściach 30% kwasu solnego i 120 częściach wody dodano w temperaturze 5°C 73 części 4 normalnego azotynu sodu. Sprzęganie prowadzono z 4,7 częściami bezwodnika 3-hydroksynaftalowego rozpuszczonego w 10 częściach 30% wodorotlenku sodowego i 100 częściach wody. Wydzielony barwnik monoazowy odwodniono ogrzewając w temperaturze 160°C w ciągu 1 godziny. W celu otrzymania pigmentu ogrzewano we wrzeniu 8,71 części bezwodnika 3-hydroksy-4-(2',5'-dwi-

chlorofenyloazo)-naftalowego, 1,87 części benzydiny, 1,5 części chlorku cynku bezwodnego w 55 częściach chlorobenzenu przez 10 godzin. Utworzony pigment odsączono, przemyto 110 częściami chlorobenzenu i 40 częściami metanolu. Osad surowego pigmentu oczyszczano ogrzewając do wrzenia z 300 częściami 1% kwasu solnego, odsączono, przemyto 500 częściami wody do odczynu obojętnego i powtórnie ogrzewano we wrzeniu z 300 częściami 2% węgla sodowego. Osad odsączono i przemyto wodą do odczynu obojętnego 600 częściami wody, po czym wysuszono w 80–100°C. Otrzymano 5,8 części czerwonego pigmentu.

Przykład II. Barwnik monoazowy wytworzono jak w przykładzie I w reakcji 4,7 części bezwodnika 3-hidroksynaftalowego ze zdwuazowanymi 3,92 częściami 1-amino-2-etoksynaftalenu. W celu otrzymania pigmentu ogrzewano we wrzeniu 9,06 części bezwodnika 3-hydroksy-4-(2'-etoksynaftyloazo)-naftalowego, 1,08 części p-fenylenodwuaminy i 2,62 części chlorku tionylu w 50 częściach dwumetyloformamidu przez 8 godzin. Utworzony pigment wydzielano przez rozcieńczenie 200 częściami wody, odsączono i oczyszczano jak w przykładzie I. Otrzymano 6,7 części fioletowego pigmentu.

Przykład III. Barwnik monoazowy otrzymano jak w przykładzie I w reakcji 4,7 części bezwodnika 3-hidroksynaftalowego ze zdwuazowanymi 4,98 częściami 2,5-dwumetoksy-4-aminobenzoilooaniliny. Do roztworu 10,94 części bezwodnika 3-hydroksy-4-(2,5-dwumetoksy-4-aminobenzoilofenyloazo)-naftalowego w 65 częściach chinoliny dodano 1,08 części p-fenylenodwuaminy i ogrzewano 12 godzin. Otrzymany pigment odsączono przemyto 220 częściami chlorobenzenu i 79 częściami metanolu. Oczyszczano go przez dwukrotne wygotowanie w 110 częściach chlorobenzenu, następnie w 79 częściach metanolu. Po odsączeniu oczyszczano go ogrzewając we wrzeniu z 300 częściami 1% kwasu solnego, odmyto 500 częściami wody i powtórnie ogrzewano we wrzeniu z 300 częściami 2% węgla sodowego. Osad odsączono i przemyto wodą do odczynu obojętnego 600 częściami wody, po czym wysuszono w 80–100°C. Otrzymano 8,5 części fioletowego pigmentu.

Przykład IV. Barwnik monoazowy otrzymano jak w przykładzie I przez sprzęganie 4,7 części bezwodnika 3-hidroksynaftalowego z 4,98 częściami 2,5-dwumetoksy-4-aminobenzoilooaniliny. Do roztworu 10,94 części bezwodnika 3-hydroksy-4-(2',5'-dwumetoksy-4'-aminobenzoilofenyloazo)naftalowego w 65 częściach o-dwuchlorobenzenu dodano 1,5 części bezwodnego chlorku cynku, 2,38 części 1,4-dwuaminoantrachinonu, ogrzewano we wrzeniu 9 godzin. Otrzymany pigment oczyszczano sposobem podanym w przykładzie I. Otrzymano 70 części fioletowego pigmentu.

Przykład V. Barwnik monoazowy otrzymano jak w przykładzie I przez sprzęganie 3,56 części 2,4-dwuchloroaniliny z 4,7 części bezwodnika 3-hidroksynaftalowego. Do roztworu 8,74 części bezwodnika 3-hydroksy-4-(2',4'-dwuchlorofenyloazo)naftalowego w 58 częściach o-nitrotoluenu dodano 1,5 części bezwodnego chlorku cynku, 1,84 części benzydiny i ogrzewano w 220°C przez 8 godzin. Otrzymany pigment oczyszczano sposobem podanym w przykładzie I. Otrzymano 7,4 części czerwono-brunatnego pigmentu.

Przykład VI. Barwnik monoazowy otrzymywano jak w przykładzie I przez sprzęganie 3,56 części 2,5-dwuchloroaniliny z 4,7 częściami bezwodnika 3-hidroksynaftalowego. Roztwór 8,71 części bezwodnika 3-hydroksy-4-(2',5'-dwuchlorofenyloazo)-naftalowego i 0,32 części hydrazyny w 65 częściach o-dwuchlorobenzenu ogrzewano we wrzeniu 8 godzin. Otrzymany pigment oczyszczano sposobem podanym w przykładzie I. Otrzymano 7,2 części czerwonego pigmentu.

Przykład VII. Barwnik monoazowy otrzymywano jak w przykładzie I dwuazując 3,81 części 2-nitro-4-chloroaniliny i sprzęgając z 4,7 częściami bezwodnika 3-hidroksynaftalowego. Roztwór 9,5 części bezwodnika 3-hydroksy-4-(2'-nitro-4'-chlorofenyloazo)-naftalowego i 1,16 części sześciometylenodwuaminy w 60 częściach N-metylopirolidonu ogrzewano 8 godzin w temperaturze 180°C. Otrzymany pigment wydzielono i oczyszczono jak w przykładzie I. Otrzymano 7,16 części czerwono-brunatnego pigmentu.

Przykład VIII. Barwnik monoazowy otrzymywano jak w przykładzie I, dwuazując 3,81 części 2-nitro-4-chloroaniliny i sprzęgając z 4,7 częściami barwnika 3-hidroksynaftalowego. Roztwór 9,50 części bezwodnika 3-hydroksy-4-(2'-nitro-4'-chlorofenyloazo)-naftalowego, 1,58 części 1,5-naftylenodwuaminy i 1,5 części bezwodnego chlorku cynku w 65 częściach o-dwuchlorobenzenu ogrzewano we wrzeniu przez 9 godzin. Otrzymany pigment wydzielono i oczyszczano jak w przykładzie I. Otrzymano 7,8 części czerwono-brunatnego pigmentu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych pigmentów disazowych pochodnych 3-hidroksynaftalimidu o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym Ar oznacza fenylen podstawiony w położeniach o-, m- lub p-grupami nitrową, alkoksyłową, alkilową, chlorowcem, wodorem, karbamidową, lub naftyl podstawiony grupą alkoksyłową lub niepodstawiony, zaś R oznacza resztę alkilenową o liczbie atomów węgla w łańcuchu O–6, albo

resztę meta- lub para-fenylenową, 1,4- lub 1,5-naftylenową, albo 1,4- lub 1,5-antrachinonylenową, **znamienny** tym, że roztwór dwuaniliny alifatycznej lub aromatycznej ogrzewa się z pochodną bezwodnika fenyloazo- lub naftyloazonaftalowego w rozpuszczalniku organicznym o temperaturze wrzenia 120–220°C w obecności katalizatora kwasowego, jak ZnCl_2 , SOCl_2 i inne lub bez katalizatora, po czym wydzielony pigment odsącza się, przemywa kolejno rozpuszczalnikiem organicznym, alkoholem, rozcieńczonym kwasem, rozcieńczonym roztworem węgla sodowego i alkoholem oraz suszy.

