



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

57629

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 09.XI.1965 (P 111 530)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 30.VI.1969

Kl. 22 a, 43/00

MKP C 09 b 43/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Wiesław Haładaj, mgr Elżbieta Rybak,  
inż. Maria Haładaj

Właściciel patentu: Wolskie Zakłady Przemysłu Barwników, Wola Krzy-  
sztoporska (Polska)

## Sposób wytwarzania pigmentów organicznych do barwienia tworzyw sztucznych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania pigmentów organicznych do barwienia tworzyw sztucznych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza rodnik 4,4'-dwufenylenowy, 3,3'-dwuchloro-4,4'-dwufenylenowy, 3,3'-dwumetylo-4,4'-dwufenylenowy albo 3-chloro-1,4-fenylenowy, B oznacza podstawnik 2-chlorofenyłowy, 3-chlorofenyłowy, 2-karbometoksyfenyłowy, 2-karboetoksyfenyłowy, 2-metylo-3-chlorofenyłowy, 2-metylo-5-chlorofenyłowy, 2-metylo-6-chlorofenyłowy, 2,5-chlorofenyłowy 2-metoksy-4-chloro-5-metylofenyłowy lub 4-chloro-2,5-dwumetoksyfenyłowy.

Jako wyjściowe produkty do syntezy omawianych pigmentów organicznych stosuje się barwniki monoazokarboksylowe o ogólnym wzorze 2, w którym B ma wyżej podane znaczenie, otrzymywane w znany sposób na drodze reakcji sprzęgania zdwuazowanych amin aromatycznych szeregu benzenowego, jak 1-amino-2-chlorobenzen, 1-amino-3-chlorobenzen, 1-amino-2-karboetoksybenzen, 1-amino-2-karboetoksybenzen, 1-amino-3-chlorobenzen, 1-amino-2-metylo-5-chlorobenzen, 1-amino-2-metylo-6-chlorobenzen, 1-amino-2,5-dwuchlorobenzen, 1-amino-2-metoksy-4-chloro-5-metylobenzen i 1-amino-2,5-dwumetoksy-4-chlorobenzen, z kwasem 2-hydroksy-3-naftoesowym.

Stwierdzono, że otrzymuje się szereg pigmentów organicznych o różnych kolorach, jeżeli barwniki monoazokarboksylowe o ogólnym wzorze 2, w

2

którym B ma wyżej podane znaczenie, podda się reakcji z chlorkiem tionylu, a otrzymane chlorki barwników o ogólnym wzorze 3, w którym B ma wyżej podane znaczenie, podda się reakcji kondensacji z 4,4'-dwuaminodwufenylem, z 3,3'-dwuchloro-4,4'-dwuaminodwufenylem, z 3,3'-dwumetylo-4,4'-dwuaminodwufenylem lub z 2-chloro-1,4-dwuaminobenzenem.

Sposób według wynalazku polega na tym, że barwnik o ogólnym wzorze 2, w którym B ma wyżej podane znaczenie, w środowisku bezwodnego chlorobenzenu traktuje się chlorkiem tionylu, stosując na jeden mol barwnika około trzy mole chlorku tionylu. Proces prowadzi się w temperaturze 70—80° w ciągu około dwóch godzin przy ciągłym mieszaniu produktu reakcji, a po oziębieniu wydziela się z masy poreakcyjnej kryształiczny chlorek barwnika, przemycza i suszy.

Zaletą sposobu według wynalazku jest stosowanie stosunkowo niskiej temperatury przy reakcji chlorku tionylu z barwnikiem monoazokarboksylowym, której czas prowadzenia procesu oraz korzystny stosunek wagowy użytego chlorku tionylu i barwnika monoazokarboksylowego, to jest jak 3:1, w wyniku czego uzyskuje się chlorek barwnika z dobrą wydajnością bez zanieczyszczeń i zesmoleń.

Stosowanie łagodnych parametrów przy prowadzeniu reakcji chlorku tionylu w barwnikiem monoazokarboksylowym umożliwia również omi-

nięcie pracochłonnych czynności przy krystalizacji, sączeniu i suszeniu chlorku barwnika karboksylowego. Z punktu poreakcyjnego można oddestylować nieprzereagowany chlorek tionylu wraz z rozpuszczalnikiem w temperaturze do 60° pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostały chlorek barwnika karboksylowego w postaci pasty użyć do kondensacji z odpowiednią dwuaminą.

Następnie sposób według wynalazku polega na tym, że do bezwodnego chlorobenzenu wprowadza się jeden mol mezwodnej dwuaminy takiej jak benzydyna, 3,3'-dwuchloro-4,4'-dwuaminodwufenyl, 3,3'-dwumetylo-4,4'-dwuaminodwufenyl lub 2-chloro-1,4-dwuaminobenzen, oraz około 1,5 mola pirydyny, a utworzoną mieszaninę ogrzewa się do około 70° i przy jej silnym mieszaniu dodaje małymi porcjami około 2,1 mola uprzednio przygotowanego chlorku barwnika monoazokarboksylowego. Proces kondensacji prowadzi się w ciągu kilku godzin w temperaturze 70—80°, a następnie dodaje się jeszcze około 1,5 mola pirydyny, stopniowo w ciągu dwóch godzin podnosi temperaturę masy reakcyjnej do około 130° i w tej temperaturze prowadzi się proces 5—7 godzin, po czym utworzony pigment odsącza się, myje, suszy i rozdrabnia.

Otrzymane sposobem według wynalazku pigmenty organiczne wykazują bardzo dużą odporność na działanie światła i wysokie temperatury i nadają się głównie do wybarwień tworzyw sztucznych termoplastycznych i termoutwardzalnych, a ponadto do wytwarzania farb i lakierów o dużej odporności termicznej. Poza tym omawiane pigmenty posiadają doskonałą odporność na migrację.

W przytoczonym niżej przykładzie, przedstawionym w celu objaśnienia, lecz nie ograniczającym wynalazku, opisano syntezę pigmentów organicznych do barwienia tworzyw sztucznych.

Przykład. Do 170 części wagowych suchego chlorobenzenu wprowadza się 16,6 części wagowych wysuszonego barwnika monoazokarboksylowego, otrzymanego uprzednio na drodze sprzęgania zdwuazowanych 7,6 części wagowych 1-amino-2-karbometoksybenzen z 9,6 częściami wagowymi kwasu 2-hydrokso-3-naftoesowego, mieszaninę ogrzewa się do temperatury wrzenia rozpuszczalnika i oddestylowuje około 40 części wagowych chlorobenzenu wraz z resztkami wody, zawartej we wprowadzonym do procesu barwniku.

Pozostałość chłodzi się do temperatury 75° i stale mieszając zadaje się przez wkraplanie 16 częściami wagowymi chlorku tionylu w ciągu 15 minut. Po tym czasie masę reakcyjną utrzymuje się w ciągu dwóch godzin w temperaturze 70—80°, a następnie odstawia do krystalizacji. Wydzielony krystaliczny chlorek barwnika odsącza się i przeemywa 15 częściami wagowymi oziębionego chlorobenzenu lub eteru naftowego. Osad suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze do 60° i uzyskuje się 15 części wagowych chlorku barwnika karboksylowego.

Następnie do 350 części wagowych chlorobenzenu w temperaturze 70° wprowadza się 3,6 części wagowych benzydyny i 2,25 części pirydyny. Stale mieszając dodaje się małymi porcjami 15 części wagowych uprzednio przygotowanego chlorku barwnika karboksylowego w ciągu 20 minut. Produkt reakcji utrzymuje się w temperaturze 70—80° w ciągu 5 godzin stale mieszając.

Tabela

wybarwień polichlorku winylu pigmentami organicznymi, otrzymanymi sposobem według wynalazku

| L.p. | Monoamina do dwuazowania                  | Dwuamina przy reakcji kondensacji     | Wybarwienie polichlorku winylu |
|------|-------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
|      | kolumna I                                 | kolumna II                            | kol. III                       |
| 1    | 1-Amino-2-chlorobenzen                    | 3,3'-Dwuchloro-4,4'-dwuamino-dwufenyl | czerwony<br>orańż              |
| 2    | 1-Amino-3-chlorobenzen                    | 3,3'-Dwuchloro-4,4'-dwuamino-dwufenyl | szkarłat                       |
| 3    | 1-Amino-2-karbometoksybenzen              | 4,4'-Dwuaminodwufenyl                 | czerwień                       |
| 4    | 1-Amino-2-karboetoksybenzen               | 4,4'-Dwuaminodwufenyl                 | czerwień                       |
| 5    | 1-Amino-2-metylo-3-chlorobenzen           | 4,4'-Dwuaminodwufenyl                 | czerwień                       |
| 6    | 1-Amino-2-metylo-5-chlorobenzen           | 4,4'-Dwuaminodwufenyl                 | czerwień                       |
| 7    | 1-Amino-2-metylo-6-chlorobenzen           | 4,4'-Dwuaminodwufenyl                 | czerwień                       |
| 8    | 1-Amino-2,5-dwuchlorobenzen               | 1,4-Dwuamino-2-chlorobenzen           | czerwień                       |
| 9    | 1-Amino-2-metoksy-4-chloro-5-metylobenzen | 4,4'-Dwuaminodwufenyl                 | rubin                          |
| 10   | 1-Amino-2,5-dwumetoksy-4-chlorobenzen     | 3,3'-Dwumetylo-4,4'-dwuamino-dwufenyl | fiolet                         |
| 11   | 1-Amino-2,5-dwuetoksy-4-chlorobenzen      | 3,3'-Dwumetylo-4,4'-dwuamino-dwufenyl | fiolet                         |

Po tym czasie dodaje się drugą porcję pirydyny w ilości 2,25 części wagowych i stopniowo w ciągu dwóch godzin podnosi się temperaturę masy reakcyjnej do 130°. Następnie w tej temperaturze prowadzi się proces w ciągu 6 godzin. Po ukończeniu reakcji kondensacji utworzony pigment odśadcza się, osad maceruje i myje wrzącym chlorobenzenem do uzyskania bezbarwnego przesączu, dalej myje się wrzącym etanolem i wreszcie wrzącą wodą. Otrzymany pigment o silnej barwie czerwonej suszy się w temperaturze 60—80°, a następnie rozdrabnia. Uzyskuje się 14,8 części wagowych pigmentu.

Poniższa tabela obejmuje pigmenty organiczne, które otrzymuje się w podany na przykład sposób, jeżeli dwuazowiazek, otrzymany przez zdwuazowanie aminy podanej w I kolumnie, podda się reakcji sprzęgania z kwasem 2-hydroksy-3-naftoesowym, a otrzymany barwnik monoazokarboksylowy podda się reakcji z chlorkiem tionylu i uzyskany chlorek barwnika monoazokarboksylowego, podda się reakcji kondensacji z dwuaminą szeregu aromatycznego podaną w kolumnie II. Natomiast w III kolumnie tabeli podano kolory wybarwień polichloru winylu odpowiednimi pigmentami.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pigmentów organicznych do barwienia tworzyw sztucznych o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza rodnik 4,4'-dwufenylo-  
30

3,3'-dwuchloro-4,4'-dwufenylenowy, 3,3'-dwumetylo-4,4'-dwufenylenowy albo 2-chloro-1,4-fenylenowy, B oznacza podstawnik 2-chlorofenylo-  
5 -owy, 3-chlorofenylo-  
2-karbometoksyfenylo-  
2-karboetoksyfenylo-  
2-metylo-3-chlorofenylo-  
2-metylo-5-chlorofenylo-  
2-metylo-6-chlorofenylo-  
2,5-dwuchlorofenylo-  
2-metoksy-4-chloro-5-metylofenylo-  
lub 4-chloro-2,5-dwumetoksyfenylo-  
nylo-  
10 **znamienny tym**, że 1 mol barwnika monoazokarboksylowego o wzorze ogólnym 2, w którym B ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji w temperaturze 70—80° w ciągu około 2 godzin z chlorkiem tionylu w środowisku chlorobenzenu, przy czym barwnik i chlorek tionylu stosuje się  
15 w stosunku molowym około 1:3, po czym otrzymany chlorek barwnika monoazokarboksylowego w ilości 2,1 mola poddaje się kondensacji z 1 molem 4,4'-dwuaminodwufenylu lub 3,3'-dwuchloro-4,4'-  
20 -dwuaminodwufenylu lub 3,3'-dwumetylo-4,4'-dwuaminodwufenylu lub 2-chloro-1,4-dwuaminobenzenu, rozpuszczonym w chlorobenzenu z dodatkiem około 1,5 mola pirydyny w temperaturze 70—80° w ciągu około pięciu godzin, a następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje około 1,5 mola pirydyny, ogrzewa się mieszaninę stopniowo w ciągu  
25 około dwóch godzin do temperatury 130°C i w tej temperaturze utrzymuje się ją w ciągu dalszych 5—7 godzin, po czym utworzony związek o wzorze 1 wyosabia się, przemywa, suszy i rozdrabnia znanym sposobem.

