



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258774

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 109/16

C 07 C 65/11

C 07 C 65/34

(22) Přihlášeno 23 05 86

(21) PV 3777-86.C

(40) Zveřejněno 15 01 88

(45) Vydáno 14 04 89

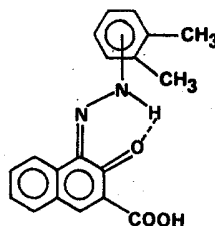
(75)

Autor vynálezu

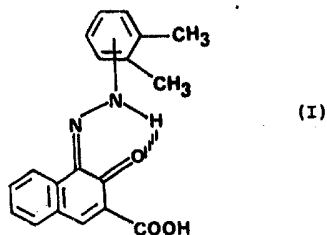
BARTOŠEK JAN ing., PARDUBICE, HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICE

(54) 4-Xylylhydrazoderiváty 3-hydroxy-2-naftoové kyseliny

4-xylylhydrazoderiváty 3-hydroxy-2-naftoové kyseliny obecného vzorce I, kde metylskupiny jsou v polohách 2', 3' nebo 3', 4' a jejich vzájemné směsi s 5 až 95 % izomeru s polohami etylskupin 2', 3' a 95 až 5 % izomeru s polohami metylskupin 3', 4' jsou hodnotným mezibářvivem pro výrobu tzv. hydrazokondenzačních pigmentů červených odstínů.



Vynález se týká 4-xylylhydrazoderivátů 3-hydroxy-2-naftoové kyseliny obecného vzorce I



kde metylskupiny mohou být v polohách 2', 3' nebo 3', 4' anebo směsí barviv obecného vzorce I sestávajících z 5 až 95 % izomeru s polohami metylskupin 2', 3' a 95 až 5 % izomeru s polohami metylskupin 3', 4', které se připravují diazotací 2,3- a 3,4-xylidinů, kopulací vzniklých diazoniových solí s 3-hydroxy-2-naftoanem sodným a izolací vzniklých karboxyhydrazobarviv.

Karboxyhydrazobarviva obecného vzorce I je možno použít jako výchozí mezibarviva pro výrobu tzv. hydrazokondenzačních pigmentů červených odstínů. Skupina analogických azokondenzačních pigmentů zaujímá významné místo v moderních - koloristicky hodnotných barvivech používaných hlavně pro barvení syntetických hmot a vláken ve hmotě. Nejznámější skupinou takových barviv jsou pigmenty švýcarské palety Cromophthal, přičemž v červených odstínech se využívá karboxyazobarviv syntetizovaných z 3-hydroxy-2-naftoové kyseliny a vybraných aromatických aminů (2-metoxycarbonylanilin pro C.I. Pigment Red 139, 2-metyl-3-chlor-anilin pro C.I. Pigment Red 140, 2-metyl-5-chlor-anilin pro C.I. Pigment Red 141, 3-chloranilin pro C.I. Pigment Red 143, 2,5-dichloranilin pro C.I. Pigment Red 144 až 166). Vysoké požadavky na aplikační vlastnosti a stálosti azokondenzačních pigmentů jako jsou termostabilita, světlostálost a nerozpustnost v organických rozpouštědlech značně omezují výběr aktivních azokomponent a vyžadují precizní vedení syntézy jako mezibarviv tak konečných pigmentů.

Nyní bylo nalezeno, že pigmenty srovnatelných a v některých případech i lepších aplikačních vlastností než vykazují shora jmenované pigmenty C.I. Pigment Red 139-166 (vyšší barevná síla a brilance odstínu, viz tabulka), lze připravit z předmětných 4-xylylhydrazoderivátů 3-hydroxy-2-naftoové kyseliny obecného vzorce I, přičemž k syntéze těchto základních mezibarviv je možno použít směsi 2,3- a 3,4-xylidinů snadno dostupné nitrací 2,3-xylenů a redukci získaných směsí 2,3-dimetyl-1-nitrobenzenu a 3,4-dimetyl-1-nitrobenzenu. Tyto aminolátky jsou výhodné i po ekonomické stránce, neboť výrobní náklady činí cca 30 % nákladů spojených s výrobou aromatických aminů používaných pro jmenované pigmenty C.I. Pigment Red 139-166. Pro srovnání koloristickoaplikačních vlastností jsou v následující tabulce uvedeny koloristické parametry pigmentu C.I. Pigment Red 166 připraveného na bázi 2,5-dichloranilinu a pigmentů připravených ze směsí 2,3- a 3,4-xylidinů.

Tento vynález chrání 4-xylylhydrazoderiváty 3-hydroxy-2-naftoové kyseliny obecného vzorce I, kde metylskupiny mohou být v polohách 2', 3' nebo 3', 4' anebo směsí barviv obecného vzorce I, sestávajících z 5 až 95 % izomeru s polohami metylskupin 2', 3' a 95 až 5 % izomeru s polohami metylskupin 3', 4', které se připravují tak, že se na vodné směsi obsahující minerální kyseliny a 2,3-xylidin nebo 3,4-xylidin anebo směs obou aminů působí dusitany při teplotách 0 až -10 °C, načež se k reakční směsi přidá zvolený adsorbens, s výhodou křemelina nebo aktivní uhlí případně směs obou, systém se promíchá, mechanickou separací se odstraní pevný podíl a získaným roztokem diazoniových solí se působí na vodný roztok 3-hydroxy-2-naftoanu sodného, přičemž se během kopulace udržuje pH reakční směsi v rozmezí 7 až 8 průběžným připouštěním zředěného roztoku hydroxidu sodného nebo uhličitanu sodného. Reakční směs po ukončení kopulace se okyslí minerální kyselinou, s výhodou kyselinou chlorovodíkovou, na pH nižší než 5, vyloučené jemně suspendované barvivo se aglomeruje zahřátím systému na teplotu 75 až 95 °C, barvivo se mechanicky oddělí, promyje vodou a usuší. Při provádění jednotlivých syntetických stupňů lze aplikovat známá indikační čidla, např. neutralizační, diazotační, kopulační (čs. pat. 156 743, AO č. 191 471, AO č. 203 737, AO č. 196 092) a

pomocí jejich propojení s dávkovacími zařízeními pro jednotlivé reakční komponenty optimalizovat vzájemné působení složek a omezit průběh vedlejších reakcí.

Bylo zjištěno, že za uvedených reakčních podmínek vznikají vždy výhradně 4-xylylhydrazoderiváty 3-hydroxy-2-naftoové kyseliny obecného vzorce I; obsah 4-xylylhydrazoderivátů 3-hydroxy-2-naftoové kyseliny nebyl prokázán. Sloučeniny výše uvedeného vzorce I nebyly v dostupné literatuře popsány.

Příprava 4-xylylhydrazoderivátů 3-hydroxy-2-naftoové kyseliny obecného vzorce I je ilustrována na následujících příkladech.

T a b u l k a

Pigment	Amin	Vybarvení		Migrace v PVC	Stálosti v org. rozpou- štědlech
		v oleji (síla; odstín)	v PVC (síla; odstín)		
C.I. Pigment Red 166	2,5-dichloranilin	100/100	100/100	5	5
Versálová červeně	Směs 2,3- a 3,4- xylylaminů 95:5	72/100; 0,2ž; 1,9 J	82/100; 1,9ž; 2,4 J	5	5
Versálová červeně	Směs 2,3- a 3,4- xylylaminů 90:10	79/100; 1,5ž; 4,1 J	95/100; 2,1ž; 3,0 J	5	5
Versálová červeně	Směs 2,3- a 3,4- xylylaminů 60:40	81/100; 1,8ž; 6,2 J	98/100; 3,1ž; 4,8 J	5	5

ž žlutší

J jasnější

P ř í k l a d 1

26,6 g 2,3-xylylaminu se rozmíchá ve 400 ml vody, přidá se 220 ml 8,7% kyseliny chlorovodíkové, roztok se ochladí vnesením 150 g ledu a diazotuje se při teplotě -5 až 0 °C. Při pouštění 90 ml 15% roztoku dusitanu sodného. Po ukončení diazotace se zakalený roztok 2,3-dimethylbenzondiazoniumchloridu zklерuje s přísadou 2 g křemelinu, kaly se promyjí vodou a filtrát se zředí na objem 2 000 ml. Kontrolní analýzou se zjistí celkový molární obsah 2,3-dimethylbenzondiazoniumchloridu ve filtrátu.

Do předložených 411 ml vody se vnese 37,6 g 3-hydroxy-2-naftoové kyseliny, přidá se 83,6 ml 9,1% roztoku hydroxidu sodného a směs se vyhřeje na 60 až 70 °C do rozpuštění. Zakalený roztok se zklерuje s přísadou 1 g křemelinu, kaly se promyjí vodou a filtrát se zředí na objem 580 ml. Kontrolní analýzou se zjistí celkový molární obsah 3-hydroxy-2-naftoanu sodného, který má být o 2 až 5 % nižší než nalezený molární obsah 2,3-dimethylbenzondiazoniumchloridu.

K roztoku 3-hydroxy-2-naftoanu sodného se plynule připouští roztok 2,3-dimethylbenzondiazoniumchloridu, přičemž pH reakční směsi se udržuje v rozmezí 7,0 až 8,0 současným přidáváním celkem 40 ml 9,1% roztoku hydroxidu sodného. Po ukončení kopulace se reakční směs okyslí 37 ml 8,7% kyseliny chlorovodíkové, systém se vyhřeje na 95 °C, odfiltruje se pevný podíl a koláč promyje vodou do ztráty kyselosti a chloridových iontů ve filtrátu. Po usušení při 80 °C se získá 65 g 4-(2',3'-xylylhydrazo)-3-hydroxy-2-naftoové kyseliny, kterou lze přímo použít k přípravě disazopigmentů. Usušený vzorek získaného hydrazobarviva (150 °C; 3 h) byl podroben elementární analýze a nalezeno: 71,44 % C, 5,04 % H, 8,72 % N. Pro sumární

vzorec $C_{19}H_{16}N_2O_3$ je teoret. obsah: 71,24 % C, 5,03 % H, 8,75 % N. Teplota tání (Kofler): 280 °C (za rozkladu).

P ř í k l a d 2

Pro diazotaci se použije směs 13,3 g 2,3-xylidinu a 13,3 g 3,4-xylidinu, přičemž další postup přípravy včetně kopulace a izolace barviva je stejný jako u příkladu 1. Získá se 65,0 g směsi 4-(2',3'-xylylhydrazo)-3-hydroxy-2-naftoové kyseliny a 4-(3',4'-xylylhydrazo)-3-hydroxy-2-naftoové kyseliny v poměru 1:1; směs je vhodná k přípravě disazopigmentů.

P ř í k l a d 3

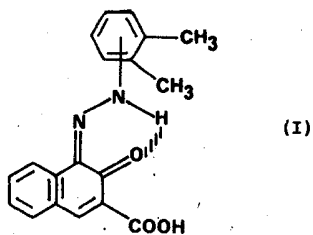
26,6 g 3,4-xylidinu se rozmíchá ve 400 ml vody, přidá se 220 ml 8,7% kyseliny chlorovodíkové, roztok se ochladí vnesením 150 g ledu a diazotuje při teplotě -5 až 0 °C připouštěním 90 ml 15% roztoku dusitanu sodného pomocí automatického dávkovacího zařízení propojeného s diazotačním čidlem (podle čs. pat. č. 156 743), které indikuje přítomnost kyseliny dusité při diazotaci. Signál čidla je převáděn na unifikovaný proudový signál dvou vodičovým převodníkem INPAL 75. Použití čidla zajišťuje optimální průběh diazotace za stálého minimálního přebytku kyseliny dusité v reakční směsi během diazotace i po jejím ukončení. Získaný zakalený roztok 3,4-dimethylbenzondiazoniumchloridu se zkleruje s přísadou 2 g křemelinu a 0,5 g karborafinu, kaly se promyjí vodou a filtrát se zředí na objem 2 000 ml. Kontrolní analýzou se zjistí celkový molární obsah 3,4-methylbenzondiazoniumchloridu ve filtrátu.

Do předložených 411 ml vody se vnese 37,6 g 3-hydroxy-2-naftoové kyseliny, přidá se 83,6 ml 9,1% roztoku hydroxidu sodného a směs se vyhřeje na 60 až 70 °C do rozpuštění. Zakalený roztok se zkleruje s přísadou 1 g křemelinu, kaly se promyjí vodou a filtrát se zředí na objem 580 ml. Kontrolní analýzou se zjistí celkový molární obsah 3-hydroxy-2-naftoanu sodného, který by měl být o 2 až 5 % nižší než nalezený molární obsah 3,4-dimethylbenzondiazoniumchloridu.

K roztoku 3-hydroxy-2-naftoanu sodného se pomocí automatického dávkovacího zařízení připouští roztok 3,4-dimethylbenzondiazoniumchloridu za indikace diazoniových iontů pomocí zlaté stírané elektrody (AO č. 196 092), přičemž pH reakční směsi se udržuje v rozmezí 7,4 až 7,8 současným postupným připouštěním 9,1% roztoku hydroxidu sodného, jehož dávkování je automaticky regulováno připojením na skleněnou elektrodu; celková spotřeba roztoku hydroxidu je 40 ml. Po ukončení kopulace se reakční směs okyselí 37 ml 8,7% kyseliny chlorovodíkové, systém se vyhřeje na 95 °C, suspenze se zfiltruje a koláč promyje do ztráty kyselosti a chloridových iontů ve filtrátu. Po usušení při 80 až 90 °C se získá 65 g 4-(3',4'-xylylhydrazo)-3-hydroxy-2-naftoové kyseliny, kterou je možno přímo použít k přípravě disazopigmentů. Usušený vzorek získaného hydrazobarviva (150 °C, 3 h) byl podroben elementární analýze a nalezeno: 71,10 % C, 5,015 % H, 8,77 % N. Pro sumární vzorec $C_{19}H_{16}N_2O_3$ je teoret. obsah: 71,24 % C, 5,03 % H, 8,75 % N.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

4-xylylhydrazoderiváty 3-hydroxy-2-naftoové kyseliny obecného vzorce I



kde metylskupiny jsou v polohách 2', 3' nebo 3', 4' a jejich vzájemné směsi sestávající z 5 až 95 % izomeru s polohami metylskupin 2', 3' a 95 až 5 % izomeru s polohami metylskupin 3', 4'.