ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219960
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[3]
C 09 B 31/047

(22) Přihlášeno 05 12 79
(21) (PV 3121-81)

(40) Zveřejněno 27 08 82

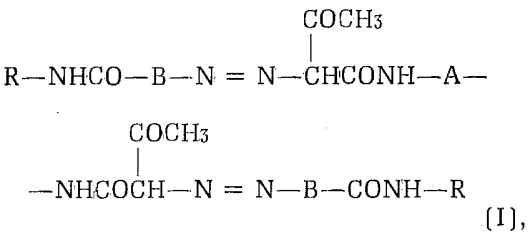
(45) Vydáno 15 10 85

(75)
Autor vynálezu DOBROVOLNÝ JAN ing. CSc., BARTOŠEK JAN ing., KVAPILOVÁ LENKA, WEISBAUER VÁCLAV, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy azokondenzačních pigmentů žlutých odstínů

1

Vynález se týká způsobu přípravy azokondenzačních pigmentů, žlutých odstínů kondenzací dichloridů dikarboxylových kyselin, obsahujících s výhodou v molekule dvě azoskupiny, s aromatickými aminy neobsahujícími solubilizační skupiny. Azokondenzační pigmenty žlutých odstínů, připravované způsobem podle vynálezu, mají obecný vzorec I



(I),

kde znamená

R arylovou skupinu, popřípadě substituovanou jednou až třemi skupinami volenými ze souboru zahrnujícího atom chloru nebo bromu, methylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, fenoxyskupinu, trifluormethylovou skupinu, nitroskupinu, karbmethoxyskupinu, kyanoskupinu, acylaminoskupinu, arylaminoskupinu, alkylkarbamoylovou a arylkarbamoylovou skupinu,

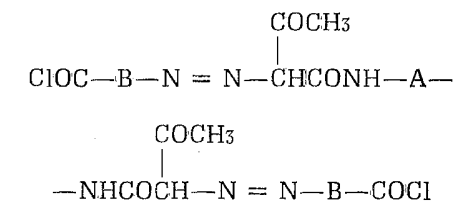
A arylenovou skupinu, popřípadě substituovanou jedním nebo dvěma substituenty

2

ze souboru zahrnujícího atom chloru, methylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, trifluormethylovou skupinu a kyanoskupinu,

B benzenovou skupinu, popřípadě substituovanou atomem chloru, methylovou skupinou, methoxyskupinou, trifluormethylovou skupinou, nitroskupinou nebo karbmethoxyskupinou.

Dosavadní postup přípravy těchto pigmentů spočívá v zahřívání dichloridů dikarboxylových kyselin obecného vzorce II



(II)

s aromatickými aminy vzorce III

(III)

s výše uvedeným významem symbolů A, B a R, v prostředí výše vroucích organických rozpouštědel, a to buď bez přítomnosti ka-

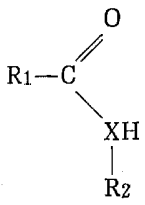
talyzátorů nebo za přídavku bazických látek, které na sebe váží reakcí vznikající chlorovodík.

Běžně jako bazický katalyzátor je používán k tomuto účelu pyridin v množství 65 až 170 % mol, vztaženo na dichlorid dikarboxylové kyseliny. Za těchto podmínek a při teplotě reakce 135 až 145 °C trvá kondenzace 12 hodin. Pyridin nepůsobí v tomto případě pouze jako bazická látka k vázání vznikajícího chlorovodíku, ale má podle literatury i katalytický účinek.

Nyní bylo nalezeno, že oproti bazicky katalyzované nebo nekatalyzované reakci probíhá kondenzační reakce mezi látkami obecného vzorce I a II rychleji tehdy, pracuje-li se za přídavku bifunkčních katalyzátorů kyselé povahy. Způsob kondenzace dichloridů dikarboxylových kyselin obecného vzorce I, kde A je arylenový zbytek, popřípadě dále substituovaný jedním nebo dvěma atomy chloru, metyl-, metoxy-, etoxy-, trifluormetyl-, nebo kyanoskupinou a B je benzenický zbytek, popřípadě substituovaný chlorem, metyl-, metoxy-, trifluormetyl-, karbmetoxy- nebo nitroskupinou v molárním poměru 1 : 2 s aromatickými aminy obecného vzorce II, kde R je aryl, popřípadě substituovaný jednou až třemi skupinami, jako je chlor, brom, metyl-, metoxy-, etoxy-, fenoxy-, trifluormetyl-, nitro-, karbmetoxy-, kyano-, acylamino-, arylamino-, alkylkarbamoyl-, nebo arylkarbamoylskupina v prostředí inertního rozpouštědla za teplot 60 až 180 °C, spočívá v tom, že se kondenzace provádí za přídavku katalyzátoru voleného ze souboru zahrnujícího popřípadě chlorovanou kyselinu octovou, kyselinu octovou, thiooctovou, šťavelovou, chlorpropionovou, skořicovou, kyanurovou, fumarovou, ftalovou a nitrobenzenovou, dimethylformamid, dibenzamid, ftalimid, benzanilid a piperidon, v molárním poměru 0,1 až 10 : 1 vztaženo na amin obecného vzorce II v případě, že jsou kapalné až v hmotnostním poměru 1 : 1 s rozpouštědlem použitým jako reakční médium.

Kvalita vznikajících azokondenzačních pigmentů není přídavkem kyselého katalyzátoru nijak nepříznivě ovlivněna, naopak lze pracovat za mírnějších reakčních podmínek, tj., buď s kratší reakční dobou nebo při nižší teplotě, což kromě úspor energetických vede k lepšímu využití výrobního zařízení a v některých případech i ke zlepšení kvality pigmentu, neboť se potlačí průběh nežádoucích vedlejších reakcí. Oproti kondenzaci za přítomnosti pyridinu nehrozí také nebezpečí hydrolýzy použitého dichloridu, která je za přítomnosti vody pyridinem katalyzována.

Obecně lze jako kyselých katalyzátorů použít látky obecného vzorce IV



(IV),

kde X je atom kyslíku, síry nebo dusíku, R_1 je alkyl, aryl, aralkyl, alkenyl, arylalkonyl, přičemž arylový zbytek je případně dále substituován atomem chloru, nitroskupinou nebo karboxylovou skupinou a alkylový a alkenylový zbytek je případně dále substituován karboxylovou skupinou nebo jedním či více atom chloru, R_2 je vorík v případě, že X je kyslík nebo síra; v případě, že X je dusík, je R_2 alkyl, aryl nebo acylskupina.

Látky obecného vzorce IV jsou:

— alifatické karboxylové kyseliny nasycené i nenasycené, jako např. kyselina mravenčí, octová, propionová, máselná nebo arylová kyselina, -α- a β-halogen kyseliny, jako je kyselina chloroctová, dichloroctová, trichloroctová, α-chlorpropionová nebo β-chlorpropionová kyselina,

— aromatické karboxylové kyseliny, jako například kyseliny benzoová, 1- nebo 2-naftoová, fenyloctová, skořicová, 2-chlorbenzoová, 4-chlorbenzoová, 3-nitrobenzoová nebo 3,5-dinitrobenzoová kyselina,

— alifatické i aromatické thiokyseliny, jako jsou kyselina octová nebo kyselina thiobenzoová,

— dikarboxylové kyseliny alifatické i aromatické, nasycené i nenasycené, jako například kyselina šťavelová, malonová, jantarová, glutarová, maleinová, fumarová, ftalová, isoftalová nebo tereftalová kyselina,

— alkylamidy, arylamidy nebo diacylamidy karboxylových kyselin jako například N-metyl-benzamid, benzanilid, acetanilid, diacetamid nebo dibenzamid.

U karboxylových kyselin lze místo volných kyselin použít i jejich solí. Mimo látek obecného vzorce IV lze jako katalyzátorů kondenzační reakce mezi látkami obecného vzorce I a II použít též — jak bylo uvedeno — heterocyklické sloučeniny obsahující karboxamidickou skupinu —CO—NH—. Jsou to:

— imidy dikarboxylových kyselin nebo sulfonovaných karboxylových kyselin, jako například sukcinimid, ftalimid, tetrachlorftalimid, glutarimid nebo sacharin,

— laktamy alifatických γ- a δ-aminokarboxylových kyselin, jako je pyrrolidon-(2) nebo piperidon-(2),

— další heterocyklické sloučeniny s vhodným seskupením amidických skupin, jako je hydrazid kyseliny ftalové, kyselina kyanurová nebo isatin.

Shora uvedené katalyzátory se používají obvykle v molárním poměru 0,1 — 10 : 1, vztaženo na kondenzující aromatický amin,

je však možno použít i většího množství katalyzátoru zvláště v tom případě, je-li za teploty reakce kapalný, jako například kyselina octová. V tom případě pak nahrazuje část reakčního média.

Jako reakční médium se používají bezvodá a inertní organická rozpouštědla, jako jsou například xylen, chlorbenzen, o- či p-chlortoluen, o-dichlorbenzen, trichlorbenzen, nitrobenzen nebo i směsi takovýchto rozpouštědel, popřípadě parafinické nebo cykloparafinické uhlovodíky nebo organické či anorganické estery či étery — jako například tributylfosfát.

Dichlorid dikarboxylové kyseliny obecného vzorce I se získá chloridací mezibarviva, které ve své molekule obsahuje dvě karboxylové skupiny a dvě azoskupiny. Pro přípravu takovýchto mezibarviv lze použít jako aktivních komponent diazotované aminokarboxylové kyseliny. Se zřetelem na aplikační vlastnosti pigmentů jsou to zvláště kyseliny aminobenzoové, jako:

kyselina 3-aminobenzoová,
kyselina 3-amino-4-chlorbenzoová,
kyselina 3-amino-4-metylbenzoová,
kyselina 3-amino-4-metoxybenzoová,
kyselina 3-amino-6-chlorbenzoová,
kyselina 3-amino-4,6-dichlorbenzoová,
kyselina 3-amino-4-karbmethoxybenzoová,
kyselina 3-amino-4,6-dimetylbenzoová,
kyselina 2-amino-4-chlorbenzoová,
kyselina 2-amino-5-chlorbenzoová,
kyselina 4-aminobenzoová a
kyselina 4-amino-3-nitrobenzoová.

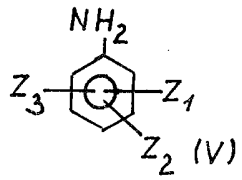
Z pasívních komponent pro přípravu mezibarviv se jako nejvhodnější jeví bisacetoacetylované 1,4-diaminobenzeny jako:

1,4-diaminobenzen,
1,4-diamino-2-chlorbenzen,
1,4-diamino-2-metylbenzen,
1,4-diamino-2-metoxybenzen,
1,4-diamino-2-kyanbenzen,
1,4-diamino-2-trifluormetylbenzen,
1,4-diamino-2,5-dichlorbenzen,
1,4-diamino-2,5-dimetylbenzen,
1,4-diamino-2-chlor-5-metylbenzen,
1,4-diamino-2-metoxy-5-metylbenzen,

případně též

1,3-diaminobenzen,
1,3-diamino-4-chlorbenzen,
1,3-diamino-4,6-dichlorbenzen,
1,5-diaminonaftalen a
2,6-diaminonaftalen.

Z aromatických aminů obecného vzorce II vhodných z hlediska užitných vlastností azokondenzačních pigmentů jsou pro kondenzaci vhodné v prvé řadě deriváty anilinu obecného vzorce V



(V)

kde Z_1, Z_2, Z_3 jsou halogen, alkyl, alkoxy, fenoxy, trifluormetyl, nitro, karbalkoxy, kyano, acylamino, arylamino, alkylkarbamoyl nebo arylkarbamoyl skupina.

Jsou to například 2-, 3- nebo 4-chloranilin; 2,5- nebo 2,4-dichloranilin; 3, 4, 5 nebo 2,4,5-trichloranilin; 4-bromanilin; nitroaniliny, jako 2-, 3- nebo 4-nitroanilin a 2,4-dinitroanilin; alkylaniliny, jako jsou toluidiny, xylidiny, halogenalkylaniliny, jako 3-trifluormetylanilin, arylaniliny jako 4-aminodifenyl, alkoxy nebo aryloxyaniliny, jako 2-etoxyanilin, 2- nebo 4-metoxyanilin, 2,5-dimetoxyanilin; 4-aminofenyléter a 2-aminodifenyléter, kyananiliny, jako je 3-kyananilin a anilin substituovaný arylkarbamoyl, arylamino, acylamino nebo karbmetoxyskupinou, jako metylester kyseliny 2-, 3- nebo 4-aminobenzoové, dimetylester kyseliny aminotereftalové nebo 4-aminobenzoové, 4- nebo 3-acetamidoanilin, 4-amidodifenylamin. Vhodné jsou také deriváty anilinu substituované současně několika různými substituenty, jako

4-chlor-2-nitroanilin,
2-chlor-4-nitroanilin,
3-chlor-2-metylanilin,
5-chlor-2-metylanilin,
4-chlor-2-metylanilin,
6-chlor-2-metylanilin,
2-chlor-5-metylanilin,
2-chlor-4-metylanilin,
3-chlor-4-metylanilin,
4-chlor-2-trifluormetylanilin,
2-chlor-5-trifluormetylanilin,
2-chlor-2-metoxyanilin,
2-chlor-4-metoxyanilin,
5-chlor-2-metoxyanilin,
4-chlor-2,5-dimetoxyanilin,
5-chlor-2,4-dimetoxyanilin,
4-chlor-2-metoxy-5-metylanilin,
2-metoxy-5-metylanilin,
5-metoxy-2-metylanilin,
2-metoxy-5-trifluormetylanilin,
4-acetamido-3-metoxyanilin,
4-metyl-2-nitroanilin,
2-metyl-5-nitroanilin,
4-metyl-3-nitroanilin,
2-metyl-4-nitroanilin,
2-metoxy-4-nitroanilin,
4-metoxy-2-nitroanilin,
2-metoxy-5-nitroanilin,
2,5-dimetoxy-4-nitroanilin,
2-metoxy-5-metyl-4-nitroanilin,
2-kyan-4-nitroanilin,
2-fenoxy-5-trifluormetylanilin,

2-(4-chlorfenoxy)-4-chlor-5-
-trifluormetylanilin,
2-(4-metylfenoxy)-4-chlor-5-
-trifluormetylanilin,
2-(2,4-dichlorfenoxy)-4-chlor-5-
-trifluormetylanilin,
2-(4-metoxyfenoxy)-3-trifluormetylanilin,
2-(4-terebutylfenoxy)-5-trifluor-
metylanilin,
2-(4-isopropylfenoxy)-5-trifluor-
metylanilin,
2-(3-chlor-4-isopropylfenoxy)-5-
-trifluormetylanilin,
4-(4-chlorfenoxy)anilin,
5-chlor-2-(4-chlorfenoxy)anilin,
2,5-dichloranilid kyseliny 3-amino-4-
-chlorbenzoové,
5-chlor-2-metylanilin kyseliny 3-amino-
-4-karbmetoxybenzoové,
3-chlor-2-metylanilid kyseliny
3-amino-4-metoxybenzoové,
3-chlor-2-metylanilid kyseliny
3-amino-4-metoxybenzoové,
2,5-dichloranilid kyseliny 3-amino-
-4-metylbenzoové,
4-chlor-2-metoxyanilid kyseliny
3-amino-4-chlorbenzoové,
4-chlor-2-metoxy-5-metylanilid kyseliny
3-amino-4-chlorbenzoové a
2-chlor-4-metylanilid kyseliny
3-amino-4-chlorbenzoové.

Dichloridy dikarboxylových kyselin obecného vzorce I lze kondenzovat i s dalšími aminy, jako je například 1-aminonaftalen, 1-aminoantrachinon, 1-amino-5-chlorantrachinon nebo 1-amino-5-benzoylaminoantrachinon.

Pigmenty připravené postupem podle vynálezu mají široké použití, poněvadž jsou termostabilní, stálé za světla, v organických rozpouštědlech i v migraci. Může jich být použito k barvení polypropylenu, polyvinylchloridu, polyetylénu, polyakrylonitrilu, polystyrenu, polyesteru, polyamidu, polyuretanu, kaučuků, v lakařském průmyslu apod.

Postup podle vynálezu je blíže objasněn na následujících příkladech.

Příklad 1

Disazobarvivo připravené kopulací diazotované 3-amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny s 1,4-bisacetoacetylamino-2-chlor-5-metylbenzenem v molárním poměru 2 : 1 se působením chloridačních činidel jako je thionylchlorid, chlorid fosforitý, chlorid fosforečný nebo fosgen, převede na odpovídající dichlorid dikarboxylové kyseliny. 38,7 g izolovaného a promytého dichloridu se rozmíchá v 700 g o-dichlorbenzenu, přidá se 0,6 g kyseliny octové a suspenze se vyhřeje na 100 °C. Pak se postupně přidá 14,9 g 3-chlor-2-metylanilinu ve formě 20% dichlorbenzenového roztoku a za dobrého míchání se suspenze zahřívá na 135 až 140 °C po dobu 0,5 hodin. Po této době je kondenzace skončena, produkt se izoluje filtrací a promývá horkým o-dichlorbenzenem, etanolem a vodou. Po usušení se získá 46,7 g žlutého pigmentu.

Při teplotě reakce 110 °C za katalýzy 20 g kyseliny octové je doba kondenzace 38,7 g výše uvedeného dichloridu s 17,0 g 3-chlor-2-metylanilinu 2 hodiny, doba kondenzace nekatalyzované reakce je 4,5 hodiny, za přídavku pyridinu trvá reakce cca 15 hodin.

Příklad 2

35,3 g dichloridu disazobarviva připraveného kopulací diazotovaného 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny s 1,4-bisacetoacetylamino-2,5-dimetylbenzenem se rozmíchá v 520 g o-dichlorbenzenu, přidá se 6,1 g kyseliny benzoové, reakční směs se vyhřeje na 140 °C, poté se přidá roztok 11,6 g 2-toluidinu v 50 g o-dichlorbenzenu. Po 0,5 hodiny zahřívání na teplotu 135 až 140 °C je reakce ukončena, suspenze se neutralizuje přídavkem kyselého uhličitanu sodného, pigment se izoluje filtrací a promývá, jak je uvedeno v příkladu 1. Získá se 40,5 g pigmentu ve formě červenavě žlutého prášku měkké textury. Bez katalýzy trvá kondenzace 1,5 hodiny, provádí-li se kondenzace podle US pat. 2 936 306 za přídavku pyridinu, je doba reakce 12 hodin. Použije-li se ke kondenzaci s uvedeným dichloridem 15,6 g 2-metyl-5-chloranilinu je doba reakce při teplotě 135 až 145 °C za katalýzy kyselinou šťavelovou 0,5, bez katalýzy 1,5 hodiny.

Příklad 3

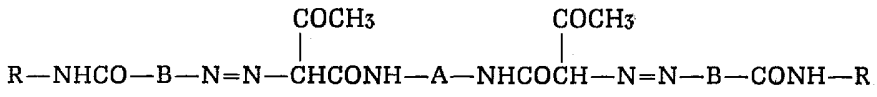
Kopulací diazotované 3-amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny s 1,4-bisacetoacetylamino-2,5-dichlorbenzenu v molárním poměru 2 : 1 se připraví disazobarvivo, které se v prostředí bezvodého chlorbenzenu za katalýzy dimetylformamidem převede působením fosgenu na dichlorid dikarboxylové kyseliny. Po skončení chloridace se ze suspenze, která obsahuje 39,7 g dichloridu disazobarviva, oddestiluje část chlorbenzenu spolu s nadbytečným fosgenem a chlorovodíkem, poté se přidá 15 g sacharinu, 17,8 g 2,5-dichloranilinu a reakční směs se za míchání zahřívá k mírnému varu po dobu 2 hodiny. Poté se pigment odfiltruje a promývá rozpouštědly, jak je uvedeno v příkladu 1. Získá se 47,5 g zelenavě žlutého pigmentu.

V následující tabulce jsou uvedeny další příklady přípravy azokondenzačních pigmentů podle vynálezu. V první kolonce je uvedena aminokarboxylová kyselina, použitá po diazotaci ke kopulaci s pasivní komponentou uvedenou ve druhém sloupci. Ve třetím sloupci je aromatický amin použitý ke kondenzaci a ve čtvrtém sloupci katalyzátory.

Aktivní komponenta	Pasivní komponenta (bisacetoacetylovaný diamin)	Arylamin	Katalyzátor
kyselina 3-amino-4-chlorbenzoová	1,4-diamino-2,5-dichlorbenzen	5-chlor-2-metylanilin	benzanilid
kyselina 3-amino-4-chlorbenzoová	1,4-diamino-2-metylbenzen	2-chloranilin	tetrachlorftalimid
kyselina 3-amino-4-chlorbenzoová	1,4-diamino-2-metoxy-5-metylbenzen	2,4-dinitroanilin	kyselina trichloroctová
kyselina 3-amino-4-metoxybenzoová	1,3-diamino-4-chlorbenzen	4-acetamidoanilin	ftalimid
kyselina 3-amino-4,6-dichlorbenzoová	1,4-diamino-2,5-dimetylbenzen	2-chlor-5-trifluormetylanilin	kyselina thiooctová
kyselina 2-amino-4-chlorbenzoová	1,4-diamino-2,5-dimetylbenzen	5-chlor-2-(4-chlorfenoxy)anilin	kyselina dichloroctová
kyselina 4-amino-3-nitrobenzoová	1,4-diamino-2,5-dimetylbenzen	2-kyan-4-nitroanilin	kyselina chloroctová
kyselina 3-amino-4-chlorbenzoová	1,4-diamino-2-chlor-5-metylbenzen	3-chlor-2-metylanilin	kyselina skořicová
kyselina 3-amino-4-chlorbenzoová	1,4-diamino-2-chlor-5-metylbenzen	3-chlor-2-metylanilin	dibenzamid
kyselina 3-amino-4-chlorbenzoová	1,4-diamino-2,5-dichlorbenzen	5-chlor-2-metylanilin	kyselina chloroctová
kyselina 3-amino-4-karbmetoxybenzoová	1,4-diamino-2-chlorbenzen	3-chlor-2-metylanilin	kyselina fumarová
kyselina 3-amino-4-karbmetoxybenzoová	1,4-diamino-2-kyanbenzen	4-metyl-2-nitroanilin	piperidon-(2)
kyselina 3-amino-4-karbmetoxybenzoová	1,3-diamino-4,6-dichlorbenzen	2,5-dichloranilid kyseliny 3-amino-4-chlorbenzoové	kyselina ftalová
kyselina 3-amino-4-chlorbenzoová	1,5-diaminonaftalen	2-metoxy-4-nitroanilin	kyselina kyanurová
kyselina 3-amino-4-chlorbenzoová	1,4-diamino-2-metylbenzen	1-aminoantrachinon	kyselina α-chlorpropionová
kyselina 3-amino-4-chlorbenzoová	1,4-diamino-2-chlor-5-metylbenzen	5-chlor-2-metylanilid kyseliny 3-amino-4-karbmetoxybenzoové	kyselina 3-nitrobenzoová

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy azokondenzačních pigmentů žlutých odstínů obecného vzorce I



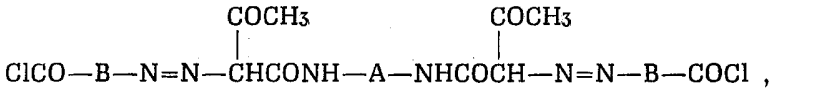
(I)

R arylovou skupinu popřípadě substituovanou jednou až třemi skupinami volenými ze souboru zahrnujícího atom chloru nebo bromu, methylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, fenoxyskupinu, trifluormethylovou skupinu, nitroskupinu, karbmethoxyskupinu, kyanoskupinu, acylaminoskupinu, arylaminoskupinu, alkylkarbamoylovou a arylkarbamoylovou skupinu,

A arylenovou skupinu popřípadě substituovanou jednou nebo dvěma skupinami ze souboru zahrnujícího atom chloru, methylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, trifluormethylovou skupinu a kyanoskupinu a

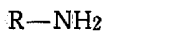
B benzenovou skupinu popřípadě substituovanou atomem chloru, methylovou skupinou, methoxyskupinou, trifluormethylovou skupinou, karbmethoxyskupinou nebo nitroskupinou,

kondenzací dichloridů dikarboxylových kyselin obecného vzorce II



(II)

kde A a B mají shora uvedený význam, v molárním poměru 1 : 2 s aromatickými aminy obecného vzorce III



(III)

kde R má shora uvedený význam, v prostředí inertního rozpouštědla za teplot 60 až 180 °C, vyznačený tím, že se kondenzace provádí za přísady katalyzátoru voleného ze souboru zahrnujícího chlorovanou kyselinu octovou, kyselinu octovou, thiooctovou, šťavelovou, chlorpropionovou, skořicovou, kyanurovou, fumarovou, ftalovou a nitrobenzenovou, dimethylformamid, dibenzamid, ftalimid, benzanilid a piperidon, v molárním poměru 0,1 až 10 :1, vztaženo na amin obecného vzorce III a v případě, že je katalyzátor kapalný až v hmotnostním poměru 1 : 1 v přítomnosti rozpouštědla použitého jako reakční médium.