

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67741

Patent dodatkowy
do patentu

57629

Zgłoszono:

08.IX.1969 (P 135 722)

Pierwszeństwo:

Opublikowano:

16.VII.1973

Kl. 22a,43/00

MKP C09b 43/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Wiesław Haładaj, Elżbieta Rybak, Maria Haładaj, Jullita Korzeniowska

Właściciel patentu: Wolskie Zakłady Przemysłu Barwników, Wola Krzysztoporska (Polska)

Sposób wytwarzania pigmentów organicznych do barwienia tworzyw sztucznych

1

Według patentu nr 57629 pigmenty organiczne 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 2-chloro-1,4-fenylenowy, B oznacza podstawnik 2-chlorofenyłowy, 3-chlorofenyłowy, 2-karbomektoksyfenyłowy, 2-karboetoksyfenyłowy, 2-metylo-3-chlorofenyłowy, 2-metylo-5-chlorofenyłowy, 2-metylo-6-chlorofenyłowy, 2,5-dwuchlorofenyłowy, 2-metoksy-4-chloro-5-metylofenyłowy lub 4-chloro-2,5-dwumetoksyfenyłowy wytwarza się poddając 1 mol barwnika monoazokarboksylowego o ogólnym wzorze 2, w którym B ma wyżej podane znaczenie, w temperaturze 70—80°C w ciągu około 2 godzin reakcji z chlorkiem tionylu w środowisku bezwodnego chlorobenzenu, przy czym barwnik i chlorek tionylu stosuje się w stosunku molowym około 1 : 3.

Sposób ten, pozwala uzyskać chlorek barwnika monoazokarboksylowego z dobrą wydajnością i bez zanieczyszczeń smolistych, wymaga jednak oddestylowania w temperaturze 60°C, pod zmniejszonym ciśnieniem nieprzereagowanego chlorku tionylu. Proces destylacji próżniowej w środowisku chlorobenzenu jest procesem pracochłonnym, wymagającym specjalnej aparatury. Przedłużenie procesu destylacji może prowadzić do rozkładu chlorku kwasowego barwnika monoazokarboksylowego, związku nietrwałego dla większości omawianych struktur chemicznych.

Następnie według patentu 57629 otrzymany chlorek barwnika monoazokarboksylowego w ilości 2,1 mola poddaje się kondensacji z 1 molem 4,4'-dwuamino-dwu-

2

fenylu lub 3,3'-dwuchloro-4,4'-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°C w ciągu około 5 godzin. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się ponownie około 1,5 mola pirydyny, ogrzewa się mieszaninę stopniowo w ciągu około 2 godzin do temperatury 130°C i w tej temperaturze utrzymuje się ją w ciągu dalszych 5—7 godzin, po czym utworzony związek odsącza się, przemycza i suszy.

Stosowana według patentu 57629 w procesie kondensacji pirydyna, w ilości 3 mole pirydyny na 1 mol dwuaminy, jest silną trucizną układu nerwowego i stwarza niebezpieczeństwo dla zdrowia obsługi, ponadto wymaga stosowania specjalnych zabiegów technicznych, zapobiegających dostawianiu się jej do ścieków produkcyjnych.

Stwierdzono, że można otrzymać pigmenty organiczne do barwienia tworzyw sztucznych o strukturach analogicznych jak w patencie 57629, stosując sposób ich wytwarzania eliminujący wyżej wymienione niedogodności.

Sposób według wynalazku polega na tym, że barwniki monoazokarboksylowe o ogólnym wzorze 2, w którym B ma wyżej podane znaczenie, otrzymane w sposób znany na drodze reakcji sprzęgania zdwuazowanych amin aromatycznych szeregu benzenowego jak w patencie 57629 poddaje się w środowisku bezwodnego chlorobenzenu reakcji z chlorkiem tionylu, stosując na 1 mol

barwnika monoazokarboksylowego 1,02 — 1,4 mola chlorku tionylu.

Proces prowadzi się w temperaturze 70—80°C w ciągu 2—3 godzin, przy ciągłym mieszaniu produktu reakcji. Do otrzymanego produktu reakcji wprowadza się 0,48 mola bezwodnego roztworu chlorobenzenowego dwuaminy jak w patencie 57629, w obecności 0,1 — 0,8 mocznika, wiążącego wydzielający się w reakcji chlorowódor i dwutlenek siarki oraz przyspieszającego tę reakcję. Proces kondensacji prowadzi się w ciągu około 5 godzin w temperaturze 70—80°C, a następnie w temperaturze 130°C przez dalsze 5 — 8 godzin, po czym utworzony pigment odsąca się, przemywa, suszy i rozdrabnia.

Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość uzyskania doskonałej wydajności i jakości chlorku kwasowego barwnika monoazokarboksylowego z pominięciem pracochłonnego i niebezpiecznego procesu destylacji próżniowej, oraz wyeliminowanie z procesu trującej pirydyny, co pozwala na znaczne uproszczenie procesu technologicznego regeneracji rozpuszczalników.

Otrzymane sposobem według wynalazku pigmenty organiczne wykazują bardzo dobrą lub doskonałą odporność na działanie światła, wysokiej temperatury jak również migrację w tworzywach i mogą być stosowane do barwienia tworzyw termoplastycznych i termoutwardzalnych. Ponadto pigmenty te mogą być stosowane do wytwarzania farb i lakierów o dużej odporności termicznej. W przytoczonym niżej przykładzie przedstawionym w celu zilustrowania lecz nie ograniczającym wynalazku opisano syntezę pigmentu organicznego do barwienia tworzyw sztucznych.

Przykład I. 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-hydroksy-3-naftoesowego. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury wrzenia rozpuszczalnika i oddestylowuje około 40 części wagowych chlorobenzenu wraz z resztkami wody zawartej w barwniku. Do pozostałości dodaje się 0,2 części wagowych dwumetyloformamidu i chłodzi do temperatury 75°C stale mieszając. Następnie wlewa się 7,0 części wagowych chlorku tionylu.

Masę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 70—80°C. W międzyczasie przygotowuje się roztwór 3,6 części wagowych bezwodnego 4,4'-dwuaminodwufenylenu w 400 częściach wagowych bezwodnego chlorobenzenu i podgrzewa do 80°C celem całkowitego rozpuszczenia dwuaminy. Roztwór dwuaminy wlewa się do zawiesiny chlorku kwasowego barwnika podczas mieszania. Wsypuje się 0,2 części wagowych mocznika, suchego i miesza w temperaturze 70—80°C w ciągu 4 godzin. Po tym czasie dodaje się następną porcję 0,2 części wagowych suchego mocznika, stopniowo w ciągu 1 godziny podnosi się temperaturę masy reakcyjnej do 130°C i w tej temperaturze prowadzi się proces w ciągu dalszych 7 godzin. Po ukończeniu kondensacji utworzony pigment odsąca się, przemywa wrzącym chlorobenzenem do uzyskania bezbarwnego przesączu, dalej myje się wrzącym etanolem i wrzącą wodą. Otrzymany pigment barwy czerwonej suszy się w tem-

peraturze 70°C a w końcu rozdrabnia, uzyskuje się 15,3 części wagowych pigmentu.

Poniższa tablica obejmuje pigmenty organiczne, które otrzymuje się w podany w przykładzie sposób, jeżeli dwuazowiazek otrzymany przez zdwuazowanie aminy podanej w kolumnie I, 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 tablicy podano kolory wybarwień polichlorku winylu odpowiednimi pigmentami.

Tablica

wybarwień polichlorku winylu pigmentami organicznymi, otrzymanymi sposobem według wynalazku:

20	Monoamina do dwuazowania	Dwuamina do kondensacji	wybarwienie w pcv
25	1. 1-Amino-2-metoksy-4-chloro-5-metylobenzen	3,3'-Dwuchloro-4,4'-dwuaminobenzen	rubin
	2. 1-Amino-2-metoksy-4-chloro-5-metylobenzen	2-Chloro-1,4-dwuaminobenzen	czerwień
30	3. 1-Amino-2-chlorobenzen	2-Chloro-1,4-dwuaminobenzen	czerwony brunat
	4. 1-Amino-2-chlorobenzen	4,4'-Dwuamino-dwufenyl	szkarłat
35	5. 1-Amino-2-chlorobenzen	3,3'-Dwumetylo-4,4'-dwuamino-dwufenyl	czerwień
	6. 1-Amino-2-karbometoksybenzen	2-chloro-1,4-dwuaminobenzen	czerwony szkarłat
40	7. 1-Amino-2-karbometoksybenzen	3,3'-Dwuchloro-4,4'-dwuaminodwufenyl	czerwień
	8. 1-Amino-2-karboetoksybenzen	3,3'-Dwuchloro-4,4'-dwuamino-dwufenyl	czerwień
45	9. 1-Amino-2-karboetoksybenzen	2-Chloro-1,4-dwuaminobenzen	szkarłat
	10. 1-Amino-2,5-dwuchlorobenzen	4,4'-Dwuamino-dwufenyl	czerwień
50	11. 1-Amino-2,5-dwuchlorobenzen	3,3'-Dwuchloro-4,4'-dwuamino-dwufenyl	czerwień
	12. 1-Amino-3-chlorobenzen	2-Chloro-1,4-dwuaminobenzen	brunat
55	13. 1-Amino-3-chlorobenzen	3,3'-Dwumetylo-4,4'-dwuamino-dwufenyl	czerwień
	14. 1-Amino-2-metylo-3-chlorobenzen	2-Chloro-1,4-dwuaminobenzen	szkarłat
60	15. 1-Amino-2-metylo-3-chlorobenzen	3,3'-Dwuchloro-4,4'-dwuaminodwufenyl	czerwień

16. 1-Amino-2,5-dwumetoksy-4-chlorobenzen	2-Chloro-1,4-dwuaminobenzen	bordo
17. 1-Amino-2,5-dwumetoksy-4-chlorobenzen	4,4'-Dwuaminodwufenyl	fiolet
18. 1-Amino-2,5-dwumetoksy-4-chlorobenzen	3,3'-Dwuchloro-4,4'-dwuaminodwufenyl	marron
19. 1-Amino-2-metylo-5-chlorobenzen	2-chloro-1,4-dwuaminobenzen	szkarłat
20. 1-Amino-2-metylo-6-chlorobenzen	3,3'-Dwuchloro-4,4'-dwuaminodwufenyl	czerwień
21. 1-Amino-2-metylo-6-chlorobenzen	3,3'-Dwumetylo-4,4'-dwuaminodwufenyl	czerwień
22. 1-Amino-2-metylo-6-chlorobenzen	2-Chloro-1,4-dwuaminobenzen	czerwień szkarłatna
23. 1-Amino-2-chlorobenzen	3,3'-Dwuchloro-4,4'-dwuaminodwufenyl	czerwony oranż
24. 1-Amino-3-chlorobenzen	3,3'-Dwuchloro-4,4'-dwuaminodwufenyl	szkarłat
25. 1-Amino-2-karbometoksybenzen	4,4'-Dwuaminodwufenyl	czerwień
26. 1-Amino-2-karbometoksybenzen	4,4'-Dwuaminodwufenyl	czerwień
27. 1-Amino-2-metylo-3-chlorobenzen	4,4'-Dwuaminodwufenyl	czerwień
28. 1-Amino-2-metylo-5-chlorobenzen	4,4'-Dwuaminodwufenyl	czerwień
29. 1-Amino-2-metylo-6-chlorobenzen	4,4'-Dwuaminodwufenyl	czerwień

30. 1-Amino-2,5-dwuchlorobenzen	1,4-Dwuamino-2-chlorobenzen	czerwień
31. 1-Amino-2-metoksy-4-chloro-5-metylobenzen	4,4'-Dwuaminodwufenyl	rubin
32. 1-Amino-2,5-dwumetoksy-4-chlorobenzen	3,3'-Dwumetylo-4,4'-dwuaminodwufenyl	fiolet
33. 1-Amino-2,5-dwumetoksy-4-chlorobenzen	3,3'-Dwumetylo-4,4'-dwuaminodwufenyl	fiolet

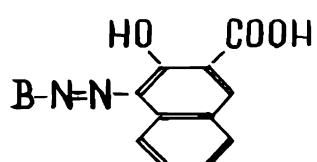
15

Zastrzeżenie patentowe

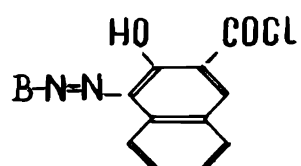
Sposób wytwarzania pigmentów organicznych do barwienia tworzyw sztucznych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza rodnik 4,4'-dwufenylenowy, 3,3'-dwuchloro-4,4'-dwufenylenowy, 3,3'-dwumetylo-4,4'-dwufenylenowy, albo 2-chloro-1,4-fenylenowy, B oznacza podstawnik 2-chlorofenyłowy, 3-chlorofenyłowy, 2-karbometoksyfenyłowy, 2-karbometoksyfenyłowy, 2-metylo-3-chlorofenyłowy, 2-metylo-5-chlorofenyłowy, 2-metylo-6-chlorofenyłowy, 2,5-dwuchlorofenyłowy, 2-metoksy-4-chloro-5-metylofenyłowy lub 4-chloro-2,5-dwumetoksyfenyłowy polegający na działaniu w środowisku bezwodnego chlorobenzenu w temperaturze 70—80°C chlorkiem tionylu na 1 mol barwnika monoazokarboksylowego o wzorze ogólnym 2, w którym B ma wyżej podane znaczenie i kondensacji otrzymanego chlorku barwnika monoazokarboksylowego z 0,48 mola 4,4'-dwuaminodwufenylu lub 3,3'-dwuchloro-4,4'-dwuaminodwufenylu lub 3,3'-dwumetylo-4,4'-dwuaminodwufenylu lub 2-chloro-1,4-dwuaminobenzeny rozpuszczonego w bezwodnym chlorobenzenu, według patentu 57629, znamienny tym, że na 1 mol barwnika monoazokarboksylowego działa się 1,02 — 1,4 molem chlorku tionylu w ciągu 2—3 godzin przy ciągłym mieszaniu produktu reakcji, a proces kondensacji otrzymanego chlorku barwnika monoazokarboksylowego z dwuaminą prowadzi się w temperaturze 70—80°C w obecności 0,1 — 0,8 mola mocznika w ciągu około 5 godzin, a następnie w temperaturze 130°C w ciągu dalszych 5—7 godzin, po czym utworzony związek o wzorze 1 odsącza się, przemycwa, suszy i rozdrabnia znanym sposobem.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3