

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

65253

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22 a, 43/00

Zgłoszono: 17.I.1969 (P 131 234)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 09 b 43/00

Opublikowano: 29.IV.1972

UKD

Twórca wynalazku: Lech Wojciechowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania nowych azowych pigmentów organicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych azowych pigmentów organicznych o ogólnym wzorze 1, w którym X i Y oznaczają grupy iminowe, atomy siarki lub atomy tlenu i mogą być jednakowe lub różne, podstawnik B i ewentualnie jeden z podstawników A, C lub D oznaczają grupy określone wzorami 2, 3 i 4, w których Ar, Ar' i Ar'' oznaczają reszty aromatyczne, ewentualnie o pierścieniach skondensowanych lub reszty heterocykliczne, a pozostałe spośród podstawników A, C i D oznaczają atomy wodoru lub chlorowców albo grupy nitrowe, hydroksylowe, acyloaminowe, alkilowe lub alkoksylowe i mogą być jednakowe lub różne.

Znane są azowe pigmenty organiczne otrzymywane przez sprzęganie zdwuazowanych amin aromatycznych z anilidami aromatycznych kwasów o-hydroksykarboksylowych pochodnych naftalenu, karbazolu itp. lub z arylidami estru acetylooctowego. Pigmenty te nie odpowiadają jednak w większości przypadków stawianym obecnie tej grupie związków wymaganiom, jak odporność na działanie wysokich temperatur oraz zdolność barwienia tworzyw sztucznych. Spośród znanych azowych pigmentów organicznych wymagania te spełniają pigmenty, otrzymywane na drodze kondensacji dwuamin aromatycznych, np. benzydiny lub jej pochodnych, z dwiema cząsteczkami chlorków kwasowych barwników monoazowych, otrzymanych przez sprzęganie pierwszorzędowych amin

2

aromatycznych z kwasem β -hydroksynaftoesowym lub przez sprzęganie dwuarylidów acetylooctowych z dwiema cząsteczkami aromatycznych kwasów aminokarboksylowych i następną zamianę grup karboksylowych w otrzymanych disazowych barwnikach kwaśowych na grupy chlorokarbonylowe oraz kondensację uzyskanych chlorków kwasowych z pierwszorzędowymi aminami aromatycznymi lub ich pochodnymi.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się nowe pigmenty o ogólnym wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, na drodze kondensacji związków o ogólnym wzorze 5, w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie, podstawniki a, c i d oznaczają atomy wodoru lub chlorowców albo grupy nitrowe, aminowe, hydroksylowe, acyloaminowe, alkilowe lub alkoksylowe i mogą być jednakowe lub różne, a podstawnik b oznacza grupę aminową, w stosunku molowym 1:1 lub 1:2 z chlorkiem kwasowym barwnika mono- lub disazowego, przedstawionym jednym lub dwoma z wzorów ogólnych 6, 7 lub 8, w których wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie albo na drodze kondensacji związków o wzorze ogólnym 5, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, w stosunku molowym 1:1 lub 1:2 z chlorkiem aromatycznego lub heterocyklicznego kwasu hydroksykarboksylowego o ogólnym wzorze HO—Ar—CO—Cl, w którym Ar ma wyżej podane zna-

czenie, po czym otrzymany produkt kondensacji poddaje się sprężaniu w stosunku molowym 1:1 lub 1:2 ze zdwuazowaną aminą aromatyczną. Pigmenty o ogólnym wzorze 1 można otrzymać sposobem według wynalazku również przez kondensację aromatycznego kwasu aminokarboksylowego o ogólnym wzorze $H_2N-Ar-COOH$, w którym Ar ma wyżej podane znaczenie, z aryliem lub dwu-aryliem kwasu acetylooctowego, przeprowadzenie otrzymanego produktu kondensacji w chlorek kwasowy i następną kondensację wymienionego chlorku kwasowego w stosunku molowym 1:1 lub 2:1 ze związkiem o wzorze ogólnym 5, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Reakcje kondensacji chlorków kwasowych kwasów hydroksy- lub aminokarboksylowych lub chlorków kwasowych mono- lub disazowych barwników, otrzymanych jednym z wyżej podanych sposobów, ze związkami o wzorze 5, prowadzi się w środowisku rozpuszczalników organicznych takich, jak toluen, ksylen, chlorobenzen, dwuchlorobenzen itp., ewentualnie w obecności trzeciorzędowych amin aromatycznych lub alifatycznych, jak pirydyna, trójetiloamina itp. albo w obecności innych związków, jak np. mocznika, w temperaturze od 70° do wrzenia.

Otrzymane pigmenty przemywa się po ich wyodrębnieniu ze środowiska reakcji rozpuszczalnikami organicznymi takimi, jak chlorobenzen, ksylen, dwuchlorobenzen, dwumetyloformamid, alkohole i inne w temperaturze podwyższonej do temperatury wrzenia włącznie. Uzyskane sposobem według wynalazku pigmenty są odporne na działanie temperatury do 300°, na działanie rozpuszczalników organicznych takich, jak alkohole, aceton, ksyleny, chlorobenzen, ftalan dwubutyli i inne oraz odznaczają się dobrymi i bardzo dobrymi odpornościami na działanie światła. Pigmenty te barwią tworzywa sztuczne bez zjawiska migracji.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe, a stopnie podano w skali Celsjusza:

Przykład I. 1 część suchego barwnika monoazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprężanie zdwuazowanej 5-chloro-2-metyloaniliny z kwasem β -hydroksynaftoesowym, zadaje się 12 częściami chlorobenzenu i wkrapla w temperaturze 70—80° 0,9 części chlorku tionylu lub 1,7 części tróchloru fosforu. Masę reakcyjną podgrzewa się następnie do temperatury 70—85° w ciągu 1 godziny, po czym chłodzi się ją do temperatury 0—5° i sączy. Otrzymany chlorek kwasowy barwnika dodaje się w temperaturze 90° do mieszaniny 40 części o-dwuchlorobenzenu, 1 części 6-amino-6' (lub 7')-chloro-1,4-dwutia-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny i 0,25 części pirydyny, po czym ogrzewa się całość w ciągu 1—2 godzin od temperatury 90° do temperatury 155° i sączy w temperaturze 155°. Osad przemywa się w temperaturze 120—140° najpierw o-dwuchlorobenzenem, następnie dwukrotnie dwumetyloformamidem i ostatecznie gorącym alkoholem etylowym. Otrzymuje się z wydajnością 80—90% czerwony

pigment o wzorze 9, nie topiący się do temperatury 360°.

Postępując podanym wyżej sposobem, lecz stosując zamiast 6-amino-6' (lub 7')-chloro-1,4-dwutia-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny 6-amino-6' (lub 7')-hydroksy-, -metoksy-, -etoksy- lub -acetyloamino-1,4-dwutia-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny, otrzymuje się odpowiednio czerwone pigmenty o wzorach 10—13, nie topiące się do temperatury 360°.

Przykład II. 1 część suchego barwnika monoazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprężanie zdwuazowanej 2,5-dwuchloroaniliny z kwasem 2-hydroksy-3-karbazolokarboksylowym zadaje się 15 częściami chlorobenzenu i wkrapla w temperaturze 80—100° 0,9—1 części chlorku tionylu lub 1,8 części tróchloru fosforu. Masę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 80—100° w ciągu 1—2 godzin, po czym chłodzi się ją do temperatury 0—5° i sączy. Otrzymany osad chlorku kwasowego barwnika monoazowego dodaje się w temperaturze 100° do mieszaniny 35 części o-dwuchlorobenzenu, 0,85 części 6-amino-1,4-dwutia-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny i 0,2—0,3 części pirydyny lub mocznika, po czym ogrzewa się całość do temperatury 150° i sączy w tej temperaturze. Osad przemywa się najpierw dwukrotnie dwumetyloformamidem o temperaturze bliskiej temperaturze wrzenia, a następnie dwukrotnie gorącym alkoholem metylowym. Otrzymuje się z wydajnością około 80—85% brunatny pigment o wzorze 14, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład III. 1 część suchego barwnika monoazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprężanie zdwuazowanej 2,5-dwuchloroaniliny z kwasem salicylowym, zadaje się 10 częściami chlorobenzenu i wkrapla w temperaturze 70—80° 1 część chlorku tionylu. Masę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 70—80° w ciągu 1—2 godzin, chłodzi do temperatury 0—5° i sączy. Otrzymany chlorek kwasowy barwnika monoazowego dodaje się w temperaturze 70—80° do mieszaniny 30 części chlorobenzenu, 1 części 6-amino-1-aza-4-tia-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny i 0,2—0,25 części trójetiloaminy, po czym ogrzewa się całość do temperatury 100—120° i sączy na gorąco. Osad przemywa się najpierw gorącym chlorobenzenem, następnie o-dwuchlorobenzenem i w końcu etanolem lub metanolem. Otrzymuje się z wydajnością 80—90% żółty pigment o wzorze 15, nie topiący się do temperatury 360°.

Postępując podanym wyżej sposobem, lecz kondensując chlorek kwasowy barwnika monoazowego w stosunku molowym 2:1 z 6-amino-1-aza-4-tia-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny, otrzymuje się pigment barwy żółtej o wzorze 16, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład IV. 1 część suchego barwnika monoazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprężanie zdwuazowanego kwasu 2-chloro-4-aminobenzoowego z 1-fenilo-3-metylopirazolonem-5, zadaje się 13 częściami chlorobenzenu i wkrapla w temperaturze 70—80° 0,9 części chlorku tionylu. Masę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 70—80° w ciągu 1—2 godzin, chłodzi do temperatury

0—5° i sący. Otrzymany chlorek kwasowy barwnika monoazowego dodaje się w temperaturze 70—80° do mieszaniny 35 części toluenu i 0,9 części 6-amino-1-aza-4-oks-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-6' (lub 7')-metoksynchinoksaliny, po czym ogrzewa się całość w ciągu 2—3 godzin do temperatury wrzenia i sący na gorąco. Osad przemywa się najpierw gorącym toluenem, następnie chlorobenzenem i w końcu metanolem lub etanolem. Otrzymuje się z wydajnością 90—95% żółty pigment o wzorze 17, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład V. 1 część suchego barwnika monoazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprzężanie zdwuazowanej 5-chloro-2-metoksyaniliny z 1-(4'-karboksy)-fenylo-3-metylopirazonem-5, przeprowadza się za pomocą jednego ze sposobów, podanych w przykładach I—IV, w chlorek kwasowy. Otrzymaną masę dodaje się do temperatury 80—90° do mieszaniny 36 części o-dwuchlorobenzenu, 1,2 części 6-amino-5'-chloro-7'-nitro-1,4-dwutia-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny i 0,2—0,25 części pirydyny, ogrzewa całość do temperatury 180° i sący w tej temperaturze. Osad przemywa się najpierw 2—3 razy gorącym o-dwuchlorobenzenem, a następnie alkoholem. Otrzymuje się z wydajnością 85—90% oranżowy pigment o wzorze 18, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład VI. 1 część suchego barwnika diazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprzężanie zdwuazowanej zasady naftoelanowej Czerni K z kwasem β-hydroksynaftoesowym, przeprowadza się za pomocą jednego ze sposobów, podanych w przykładach I—IV, w chlorek kwasowy. Otrzymaną masę dodaje się w temperaturze 80—90° do mieszaniny 35 części o-dwuchlorobenzenu, 0,75 części 6-amino-5' (lub 8')-bromo-1,4-dwuoks-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny i 0,2—0,3 części chinoksaliny, po czym ogrzewa się masę reakcyjną do temperatury 150° i sący w tej temperaturze. Osad przemywa się najpierw 2—3 razy gorącym dwumetyloformamidem, a następnie etanolem. Otrzymuje się z wydajnością 80—90% granatowy pigment o wzorze 19, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład VII. 1 część barwnika monoazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprzężanie zdwuazowanej o-chloroaniliny z 1-fenylo-3-karboksypirazolonem-5, przeprowadza się za pomocą jednego ze sposobów, podanych w przykładach I—IV, w chlorek kwasowy. Otrzymaną masę dodaje się w temperaturze 70—80° do mieszaniny 35 części ksylenu, 0,85 części 6-amino-5' (lub 8')-chloro-1,4-dwuaza-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny i 0,2—0,25 części trójetyloaminy lub mocznika, po czym ogrzewa się całość do temperatury 110—120° i sący w tej temperaturze. Osad przemywa się gorącym ksylenem, a następnie etanolem. Otrzymuje się z wydajnością 85—90% żółty pigment o wzorze 20, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład VIII. 1 część barwnika monoazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprzężanie zdwuazowanej 3-chloro-2-metylo-aniliny z kwasem β-hydroksynaftoesowym, przeprowadza się sposobem, podanym w przykładzie I, w chlorek

kwasowy. Otrzymaną masę dodaje się w temperaturze 75—80° do mieszaniny 40 części chlorobenzenu, 0,5 części 6,6' (lub 7')-dwuamino-1,4-dwutia-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny, po czym ogrzewa się całość w temperaturze wrzenia w ciągu 3—4 godzin i sący w tej temperaturze. Osad przemywa się najpierw 2—3 razy gorącym dwumetyloformamidem, a następnie etanolem. Otrzymuje się z wydajnością 80—90% czerwony pigment o wzorze 21, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład IX. 1 część kwasu β-hydroksynaftoesowego zadaje się 20 częściami chlorobenzenu, po czym dodaje się 1,9 części 6-amino-1,4-dwutia-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny i podgrzewa całość do temperatury 50—60°, a następnie wkrapla 1,6 części chlorku tionylu. Masę reakcyjną miesza się w ciągu około 30 minut, dodaje 0,5 części pirydyny i podgrzewa do temperatury 100—120°. Wytrącony osad sący się na gorąco, przemywa alkoholem i zadaje 30 częściami wody, 1 częścią 40%-owego ługu sodowego i ogrzewa do temperatury 80—90°, po czym sący się z węglem aktywnym od zanieczyszczeń, chłodzi do temperatury pokojowej i zakwasza kwasem solnym lub octowym do pH 4—5. Wytrącony osad sący się i przemywa wodą, po czym zadaje się go powtórnie 40 częściami wody, 0,75 częściami 40%-owego ługu sodowego i podgrzewa do temperatury 50—60°. Masę reakcyjną chłodzi się następnie przy pomocy lodu do temperatury 0—5° i wkrapla do niej roztwór 1,25 części zdwuazowanej 4-benzozilo-amino-2-metoksy-5-metyloaniliny o pH 5—6. Po stwierdzeniu zaniku składnika czynnego w masie reakcyjnej miesza się ją jeszcze w ciągu 1 godziny, a następnie podgrzewa do temperatury 60° i sący. Osad przemywa się wodą i suszy. Otrzymany fioletowy pigment miesza się z dwumetyloformamidem, podgrzanym do temperatury 120—140° i sący. Czynność tę powtarza się 2—3 razy, po czym przemywa się osad etanolem. Otrzymuje się z wydajnością 90—95% fioletowy pigment o wzorze 22, nie topiący się do temperatury 360°.

Postępując podanym wyżej sposobem, lecz stosując zamiast kwasu β-hydroksynaftoesowego 1-fenylo-3-karboksypirazolon-5, zamiast 4-benzozilo-amino-2-metoksy-5-metyloaniliny o-chloroanilinę, a zamiast 6-amino-1,4-dwutia-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny 6,7'-dwuamino-1,4-dwutia-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksalinę i prowadząc kondensację w stosunku molowym pochodnej chinoksaliny do chlorku kwasowego jak 1:2, otrzymuje się żółty pigment o wzorze 23, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład X. 1 część barwnika monoazowego, otrzymanego znanym sposobem przez sprzężanie zdwuazowanego kwasu 2-chloro-4-aminobenzoesowego z o-chloroanilidem kwasu acetylooctowego, zadaje się 36 częściami chlorobenzenu, po czym dodaje się 0,85 części 6-amino-5'-metylo-1,4-dwutia-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny i 0,3 części pirydyny. Masę reakcyjną podgrzewa się następnie do 60° i dodaje do niej 0,75 części chlorku tionylu. Po wdropleniu chlorku tionylu podgrzewa się całość do temperatury 80—100° i sący

po upływie 3—4 godzin na gorąco. Osad przemycia się najpierw 2—3 razy gorącym o-dwuchlorobenzenem, a następnie etanolem. Otrzymuje się z wydajnością 80—90% żółty pigment o wzorze 24, nie topiący się do temperatury 360°.

Postępując podanym wyżej sposobem, lecz stosując zamiast 6-amino-5'-metylo-1,4-dwutia-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksaliny 6,7'-dwuamino-1,4-dwutia-1,4-dwuhydrofenazyno-(2,3-b)-chinoksalinę i prowadząc kondensację w stosunku molowym pochodnej chinoksaliny do chlorku kwasowego opisanego wyżej barwnika monoazowego jak 1:2 otrzymuje się pigment o wzorze 25, barwy żółtej, nie topiący się do temperatury 360°.

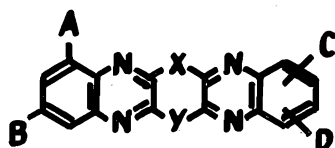
Postępując tym samym sposobem, lecz stosując zamiast opisanego wyżej barwnika monoazowego barwnik disazowy, otrzymany znanym sposobem przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 2-chloro-4-aminobenzoesowego z dwuarylidem acetylooctowym benzydyny, otrzymuje się żółty pigment o wzorze 26, nie topiący się do temperatury 360°.

Zastrzeżenia patentowe

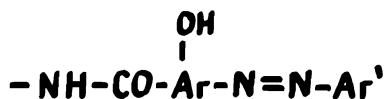
1. Sposób wytwarzania nowych azowych pigmentów organicznych o ogólnym wzorze 1, w którym X i Y oznaczają grupy iminowe, atomy siarki lub atomy tlenu i mogą być jednakowe lub różne, podstawnik B i ewentualnie jeden z podstawników A, C lub D oznaczają grupy, określone wzorami 2, 3 i 4, w których Ar, Ar' i Ar'' oznaczają reszty aromatyczne, ewentualnie o pierścieniach skondensowanych lub reszty heterocykliczne, a pozostałe spośród podstawników A, C i D oznaczają atomy wodoru lub chlorowców albo grupy nitrowe, hydroksylowe, acyloaminowe, alkilowe lub alkoksylo-
 25 we i mogą być jednakowe lub różne, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 5, w

którym X i Y mają wyżej podane znaczenie, podstawniki a, c i d oznaczają atomy wodoru lub chlorowców albo grupy nitrowe, aminowe, hydroksylowe, acyloaminowe, alkilowe lub alkoksylo-
 5 we i mogą być jednakowe lub różne, a podstawnik b oznacza grupę aminową, kondensuje się w stosunku molowym 1:1 lub 1:2 z chlorkiem kwasowym barwnika mono- lub disazowego, przedstawionym jednym lub dwoma z wzorów ogólnych 6, 7 lub 8, w których wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie lub związek o wzorze ogólnym 5, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, kondensuje się w stosunku molowym 1:1 lub 1:2 z chlorkiem aromatycznego lub heterocyklicznego kwasu hydroksykarboksylowego o ogólnym wzorze HO—Ar—CO—Cl, w którym Ar ma wyżej podane znaczenie, po czym otrzymany produkt kondensacji poddaje się sprzęganiu w stosunku molowym 1:1 lub 1:2 ze zdwuazowaną aminą aromatyczną albo aromatyczny kwas aminokarboksylowy o wzorze ogólnym H₂N—Ar—COOH, w którym Ar ma wyżej podane
 15 znaczenie, poddaje się kondensacji z aryli-
 20 dem lub dwuarylidem kwasu acetylooctowego, przeprowadza następnie otrzymany produkt kondensacji znanym sposobem w chlorek kwasowy, który kondensuje się w stosunku molowym 1:1 lub 2:1 ze związkiem o wzorze ogólnym 5, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

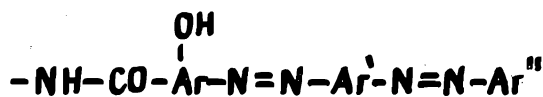
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcje kondensacji chlorków kwasowych ze związkiem o wzorze 5 prowadzi się w środowisku rozpuszczalników organicznych takich, jak toluen, ksylen, chlorobenzen, dwuchlorobenzen, ewentualnie w obecności trzeciorzędowych amin aromatycznych lub alifatycznych, jak pirydyna, trójetiloamina albo w obecności innych związków, jak mocznika, w temperaturze od 70° do wrzenia.



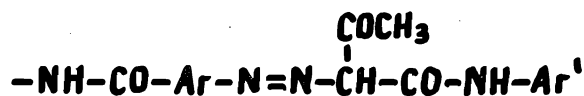
Wzór 1



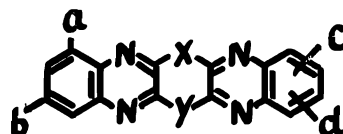
Wzór 2



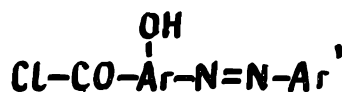
Wzór 3



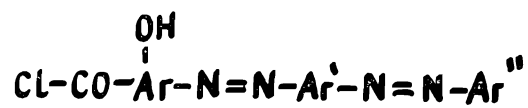
Wzór 4



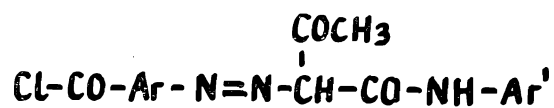
Wzór 5



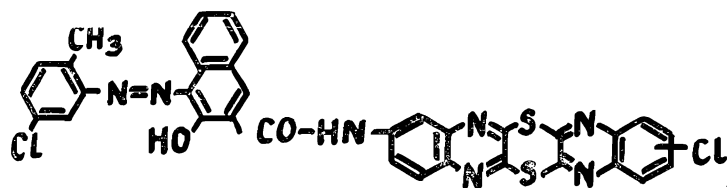
Wzór 6



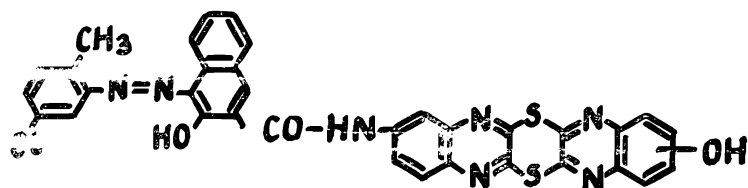
Wzór 7



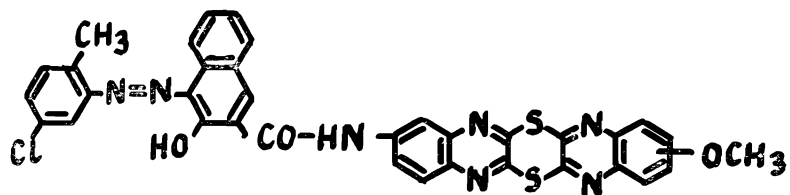
Wzór 8



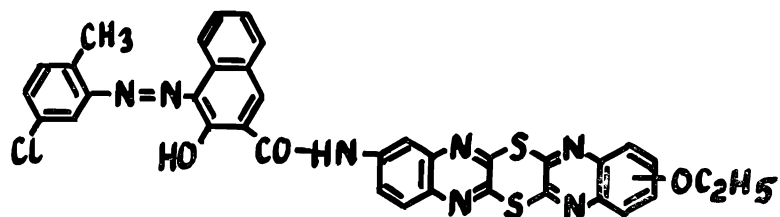
Wzór 9



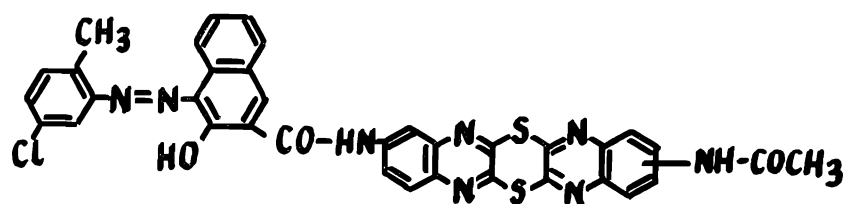
Wzór 10



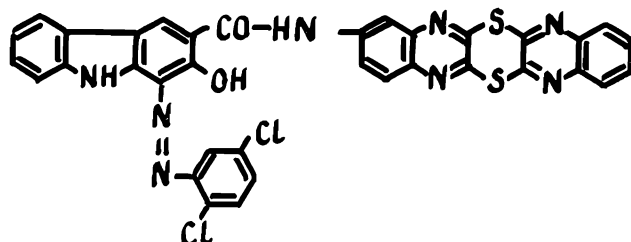
Wzór 11



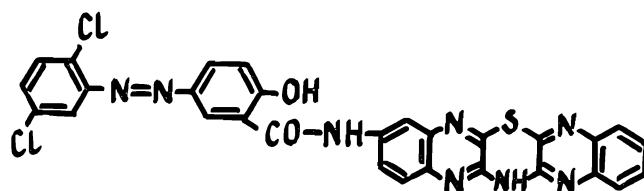
Wzór 12



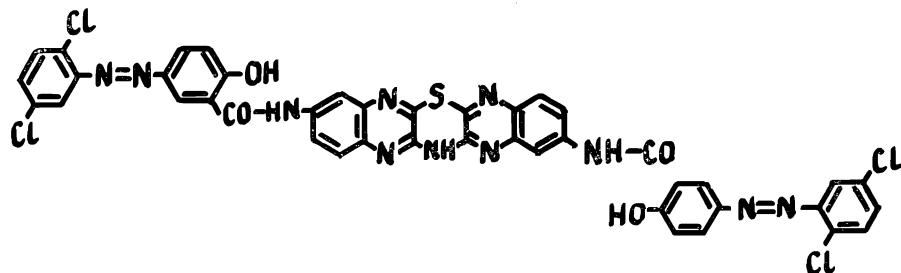
Wzór 13



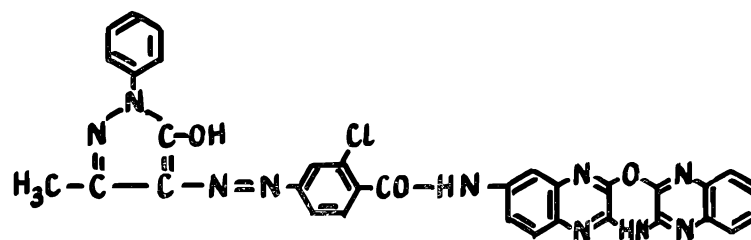
Wzór 14



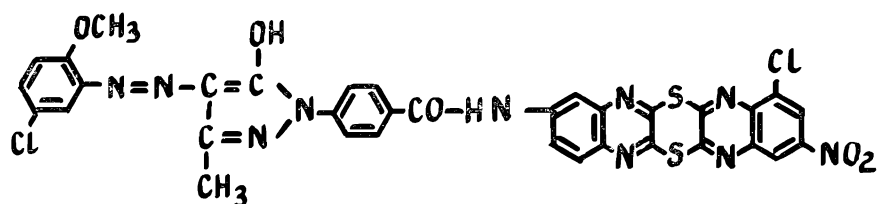
Wzór 15



Wzór 16



Wzór 17



Wzór 18

