

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64532

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.IX.1967 (P 122 460)

Pierwszeństwo: 06.IX.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 15.III.1972

Kl. 22 a, 43/00

MKP C 09 b, 43/00

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych monoazowych barwników pigmentowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych monoazowych barwników pigmentowych.

Stwierdzono, że uzyskuje się cenne nowe, monoazowe barwniki pigmentowe o wzorze 1, w którym A oznacza ewentualnie podstawione reszty benzo-
5 lową, naftalenową lub benzotiazolową, B₁ i B₂ ewentualnie podstawioną resztę benzenową, X oznacza grupę aryldu kwasu karboksylowego, aroiloamino-
wą, ureidową, alkiloureidową, jeśli barwnik azowy w postaci halogenku kwasu karboksylowego o wzorze 2 kondensuje się z monoaminą o wzorze 3, przy
10 czym w wymienionych wzorach wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Ponieważ według wynalazku chodzi o pigmenty, a więc obecność grup nadających rozpuszczalność w wodzie takich jak grupy sulfonowe lub karboksylowe jest oczywiście wykluczona.

Szczególnie cenne barwniki uzyskuje się przez kondensację chlorku kwasu karboksylowego o wzorze 4, w którym A ma podane wyżej znaczenie, X₁ oznacza atom chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową lub karbalkoksylową, a Y₁ oznacza atom wodoru lub chlorowca z monoaminą o wzorze 5, w którym R₁ oznacza atom wodoru, grupę alkilową, aralkilową lub rodnik benzenowy, który przykładowo może być podstawiony atomem chlorowca, grupę
20 alkilową, trójfluorometylową, alkoksylową, cyjanową, nitrową, karbalkoksylową, alkanoiloaminową lub karbamidową, Z₁ i Z₂ oznaczają atom wodoru

2

lub chlorowca, grupę alkilową, trójfluorometylową, lub alkoksylową.

Kwasy karboksylowe, stanowiące podstawę halogenków, otrzymuje się przez sprzęganie związku
5 dwuazowego kwasu aminobenzoowego, zwłaszcza o wzorze 6, ze związkiem acetoacetylowym o wzorze 7, w których to wzorach X₁, Y₁ i A mają wyżej podane znaczenie. Jako przykłady kwasów aminobenzo-
10 zesowych o wzorze 6 można wymienić następujące związki:

kwas 3-amino-4-chlorobenzoowy, kwas 3-amino-4-metylobenzoowy, kwas 3-amino-4-metoksybenzoowy, kwas 3-amino-4,6-dwuchlorobenzoowy, kwas 3-amino-4-metoksy-6-chlorobenzoowy, kwas
15 3-amino-4-karbometoksybenzoowy, kwas 3-amino-4-karboetoksybenzoowy, kwas 4-amino-3-metylobenzoowy.

Związki o wzorze 7 otrzymuje się w sposób prosty przez działanie dwuketenem lub acetylooctanem etylu na aromatyczne monoaminy, jak na przykład: 2,5-dwumetoksy-4-chloroanilina, 2,5-dwumetoksy-4-bromoanilina, 2,5-dwumetoksy-4-chloroanilina, 2,5-dwumetoksy-4-bromoanilina, 2,4-dwumetyloanilina, 2-chloroanilina, 2-metoksyanilina, 2-metoksy-4-benzoi-
20 loamino-5-chloroanilina, 2-naftyloamina, 6-etoksy-2-aminobenzotiazol.

Kwasy monokarboksylowe barwników azowych traktuje się środkami, które są zdolne przeprowadzić kwasy karboksylowe w ich halogenki, na przykład bromki lub chlorki, przykładowo trójchlorkiem,
30

pięcioclorkiem lub tlenochlorkiem fosforu, a zwłaszcza chlorkiem tionylu. Traktowanie takimi środkami tworzącymi halogenki kwasowe korzystnie prowadzi się w obojętnym rozpuszczalniku organicznym jak chlorobenzen, toluen, ksylen, benzen lub nitrobenzen. Przy stosowaniu chlorku tionylu jako środka tworzącego halogenki kwasowe okazało się korzystne pracować w obecności dwualkiloformamidów, zwłaszcza dwumetyloformamidu.

Przy wytwarzaniu halogenków kwasowych jest z reguły celowe związki azowe wytworzone w środowisku wodnym początkowo wysuszyć lub azeotropowo usunąć wodę przez ogrzewanie do wrzenia w rozpuszczalniku organicznym. Takie suszenie azeotropowe można ewentualnie przeprowadzać bezpośrednio przed traktowaniem środkami tworzącymi halogenki kwasowe.

Tak otrzymane halogenki kwasowe poddaje się reakcji z monoaminami, zwłaszcza takimi o wzorze 5.

Jako przykłady monoamin można wymienić:

a) aminy zawierające grupę mocznikową: 4-aminodwufenylomocznik, 4-amino-4'-metylodwufenylomocznik, 4-amino-4'-metoksydwufenylomocznik, 4-amino-4'-chlorodwufenylomocznik, 4-amino-2,5-dwumetylodwufenylomocznik, 4-amino-2,5-dwumetylo-4'-chlorodwufenylomocznik, 4-amino-2,5-dwuchlorodwufenylomocznik, 4-amino-2,5,4-trójlchlorodwufenylomocznik, 4-amino-2-metylo-5-chloro-dwufenylomocznik, 4-amino-2-metoksy-5-chlorodwufenylomocznik, 4-amino-2-metoksy-5,4'-dwuchlorodwufenylomocznik, 4-amino-2,5-dwuchloro-4'-metoksydwufenylomocznik, 4-amino-2,4'-dwuchloro-dwufenylomocznik, 4-amino-2-chloro-3'-trójfluorometylodwufenylomocznik, 4-amino-2,5-dwumetylofenylo- α -naftylomocznik, 4-aminofenylo- α -naftylomocznik, 4-amino-2,5-dwumetylo-4'-metoksydwufenylomocznik, 4-amino-5-metoksy-2-chlorodwufenylomocznik, 4-amino-2'-chloro-5'-trójfluorometylodwufenylomocznik, 4-amino-2'-chloro-5'-karbometoksydwufenylomocznik, 4-amino-2'4'-dwuchlorodwufenylomocznik, 4-amino-4'-metoksydwufenylomocznik, 4-amino-4'-acetyloaminodwufenylomocznik, 4-amino-4-karbometoksydwufenylomocznik, 4-amino-2,5-dwumetylofenylobenzylomocznik, 4-amino-2,6-dwumetylo-4'-acetyloaminodwufenylomocznik, 4-aminofenylo-metylomocznik, 4-amino-2,5-dwumetylofenylo-metylomocznik, 4-amino-2,5-dwuchlorofenylo-metylomocznik, 4-amino-2,5-dwuchlorofenylo-metylomocznik, 4-amino-2,5-dwumetylofenylo-mocznik, 4-aminofenylo-mocznik,

b) benzoiloaminoaniliny, 2,5-dwuchloro-4-benzoiloamino-anilina, 2,5-dwuchloro-4-(4'-chlorobenzoiloamino)-anilina, 2,5-dwuchloro-4-(2',4'-dwuchlorobenzoiloamino)-anilina, 2,5-dwuchloro-4-(4'-metylobenzoiloamino)-anilina, 2,5-dwuchloro-4-(4'-fenylobenzoiloamino)-anilina, 2,5-dwumetylo-4-benzoiloamino-anilina, 2,5-dwumetylo-4-(4'-chlorobenzoiloamino)-anilina, 2,5-dwumetylo-4(4'-metylobenzoiloamino)-anilina, 2,5-dwumetylo-4-(4'-fenylobenzoiloamino)-anilina, 2,5-dwumetylo-4-(4'-metoksybenzoiloamino)-anilina, 2-metoksy-5-chloro-4-benzoiloamino-anilina, 2-metoksy-5-chloro-4-(4'-chlorobenzoiloamino)-anilina, 2-chloro-5-metoksy-4-(4'-chlorobenzoilo-

amino)-anilina, 2-chloro-5-metoksy-4-(4'-fenylobenzoiloamino)-anilina,

c) aryloamidy kwasu aminobenzoowego fenyloamid kwasu 4-aminobenzoowego 4'-chlorofenyloamid kwasu 4-aminobenzoowego, 2',4'-dwuchlorofenyloamid kwasu 4-aminobenzoowego, 2'-chloro-5'-trójfluorometylofenyloamid kwasu 4-aminobenzoowego, 3'-trójfluorometylofenyloamid kwasu 4-amino-3-metylobenzoowego, 4'-chlorofenyloamid kwasu 4-amino-3-metylobenzoowego, fenyloamid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego, 2',4'-dwuchlorofenyloamid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego, 2',5'-dwuchlorofenyloamid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego, fenyloamid kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego, 4'-chlorofenyloamid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoowego.

Kondensację pomiędzy halogenkami kwasowymi na wstępie wymienionego rodzaju i aminami prowadzi się korzystnie w środowisku wodnym. W tych warunkach reakcja następuje na ogół nieoczekiwanie łatwo już przy temperaturach, które leżą w zakresie wrzenia zwykłych rozpuszczalników organicznych jak toluen, monochlorobenzen, dwuchlorobenzen, trójlchlorobenzen, nitrobenzen i tym podobne. W celu przyspieszenia reakcji zaleca się na ogół stosowanie środka wiążącego kwas, jak bezwodny octan sodowy lub pirydyna. Otrzymane barwniki częściowo są krystaliczne, a częściowo bezpostaciowe i są otrzymywane w większości z bardzo dobrą wydajnością i w czystym stanie. Korzystnie jest nasamprzód wyodrębniać chlorki kwasowe otrzymane z kwasów karboksylowych. W niektórych przypadkach można jednak bez szkody zrezygnować z wyodrębniania chlorku kwasowego, a kondensacja może następować bezpośrednio po wytworzeniu chlorków kwasów karboksylowych.

Nowe barwniki stanowią cenne żółte pigmenty, które mogą być używane do najrozmaitszych zastosowań pigmentów, na przykład w doskonałe rozdrobionej postaci do barwienia jedwabiu sztucznego i wiskozy lub eterów lub estrów celulozy lub superpoliamidów względnie superpoliuretanów lub poliestrów w masie przednej, jak też do wytwarzania zabarwionych lakierów lub substancji tworzących lakiery, roztworów i produktów z acetylcelulozy, nitrocelulozy, żywic naturalnych i sztucznych, jak żywice polimeryzacyjne lub kondensacyjne, na przykład aminoplasty, żywice alkidowe, fenoloplasty, poliolefiny jak polistyren, polichlorek winylu, polietylen, polipropylen, poliakrylonitryl, guma, kazeina, silikon i żywice silnikowe. Poza tym dają się one stosować korzystnie przy wytwarzaniu kredek, preparatów kosmetycznych lub płyt laminowanych.

W porównaniu ze zbliżonymi barwnikami według niemieckiego opisu patentowego nr 1.213.553, barwnik według wynalazku odznacza się lepszą odpornością na światło.

W następujących przykładach części oznaczają części wagowe o ile nie podano inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, a temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 7,7 części barwnika o wzorze 8 otrzymanego z 1 mola zdwuazowanego kwasu 3-amino-4-chlorobenzoowego i 1 mola 2,5-dwumetoksy-4-chloro-1-acetoacetyloaminobenzenu, mieszano w

460 częściach o-dwuchlorobenzenu i 0,5 części dwumetyloformamidu i ogrzano do temperatury 75–90°. W tej temperaturze wiano 2,85 części chlorku tionylu w ciągu 5 minut i mieszano jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze 120–130°C. Zakończenie reakcji poznaje się po tym, że ustaje wydzielanie się kwasu solnego, a próbka pod mikroskopem wykazuje jednolicie żółte igły. Ochłodzoną do temperatury 30° i odsączoną, przemyto 200 częściami benzenu, a potem 150 częściami eteru naftowego. Po wysuszeniu pod próżnią w temperaturze 50–60° otrzymano 7,1 części chlorku kwasowego barwnika w postaci żółtego krystalicznego proszku.

4,75 części wyżej otrzymanego chlorku kwasowego zmieszano w 100 częściach o-dwuchlorobenzenu z 0,2 częściami chlorku tionylu i podgrzano całość do 80–85°. Następnie dodano do tego ciepły roztwór 3,0 części 4-amino-2',4'-dwuchlorodwufenylomocznika w 460 częściach o-dwuchlorobenzenu, a potem ogrzewano w ciągu 12 godzin w temperaturze 140–145°. Następnie na gorąco odsączono na

nuszy utworzony pigment, przemyto gorącym o-dwuchlorobenzenem aż przesącz był bezbarwny. Potem wyparto dwuchlorobenzen zimnym metanolem i przemywano do końca dokładnie gorącą wodą. Po wysuszeniu w temperaturze 60–90° otrzymano 6,1 część białego proszku, który w zwykłych rozpuszczalnikach praktycznie jest nierozpuszczalny, a rozwałkowany w polichloroku winylu daje żywe żółte odcienie o dobrej odporności na migrację i światło. Pigment odpowiada wzorowi 9.

W następującej tablicy opisane są inne pigmenty monoazowe, które otrzymuje się, jeśli sposobem opisanym w 1 ustępie sprzęga się 1 mol związku dwuazowego kwasu aminokarboksylowego wymienionego w kolumnie I z 1 molem związku acetoacetylowego aminy wymienionej w kolumnie II, otrzymany kwas karboksylowy barwnika monoazowego przeprowadzi się w chlorek kwasowy i kondensuje z 1 molem aminy wymienionej w kolumnie III. Kolumna IV podaje odcień barwy folii polichlorowinylowej zabarwionej otrzymanym pigmentem.

Tablica

	I	II	III	IV
1	kwas 3-amino-4-chlorobenzoesowy	2,5-dwumetoksy-4-chloroanilina	4-amino-2-metoksy-5,4'-dwuchlorodwufenylomocznik	czerwonawo-żółty
2	"	"	4-amino-2,4'-dwuchlorodwufenylomocznik	"
3	"	"	4-amino-2,5-dwuchlorodwufenylomocznik	"
4	"	"	4-aminodwufenylomocznik	"
5	"	"	4-amino-2,5-dwumetylodwufenylomocznik	"
6	"	"	4-amino-2,5-dwumetylo-4'-chlorodwufenylomocznik	"
7	"	"	4-amino-2-metoksy-5-chlorodwufenylomocznik	zielonkawo-żółty
8	"	"	4-aminofenylometylomocznik	"
9	"	"	4-amino-4'-metoksydwufenylomocznik	czerwonawo-żółty
10	"	"	4-amino-2,5-dwumetylofenylobenzylomocznik	zielonkawo-żółty
11	"	"	4-amino-2',4'-dwuchlorodwufenylomocznik	żółty
12	"	"	4-amino-2,5-dwuchlorofenylometylomocznik	żółty
13	kwas 3-amino-4-chlorobenzoesowy	2,5-dwumetoksy-4-chloroanilina	4-amino-2'-chloro-5'-trójfluorometylodwufenylomocznik	czerwonawo-żółty
14	"	"	3-amino-4-metylo-2',5-dwuchlorodwufenylomocznik	żółty
15	"	2,5-dwumetoksy-4-bromoanilina	4-amino-2,5-dwuchlorofenylomocznik	"
16	"	"	4-amino-2,5-dwuchlorodwufenylomocznik	"
17	"	"	4-amino-2,5-dwumetylodwufenylomocznik	"

	I	II	III	IV
18	kwas 3-amino-4-chloro- benzoesowy	2,5-dwumetoksy-4- bromoanilina	4-amino-2,4-dwuchlorodwufenylo- mocznik	zielonkawo- -żółty
19	„	„	4-amino-4-chlorodwufenylo- mocznik	czerwonawo- -żółty
20	„	„	4-amino-2-metoksy-5-chloro-(4'- -acetyloamino)-benzoiloamino- benzen	żółty
21	„	„	4-amino-2,5-dwuetoksydwufenylo- mocznik	„
22	kwas 3-amino-4,6-dwu- chlorobenzoesowy	2,5-dwumetoksy-4- -chloroanilina	4-amino-2,5-dwumetylo-4'-chloro- dwufenylomocznik	„
23	„	„	4-amino-2,5-dwuchlorodwufenylo- mocznik	czerwonawo- -żółty
24	„	„	4-amino-2-metoksy-5-chlorodwu- fenyloamocznik	żółty
25	„	„	4-amino-2',4'-dwuchlorodwufenylo- mocznik	„
26	„	„	4-amino-4'-acetyloaminodwufenylo- mocznik	zielonkawo- -żółty
27	kwas 3-amino-4-chlo- robenzoesowy	2-metoksyanilina	4-amino-4'-chlorodwufenylo- mocznik	żółty
28	kwas 3-amino-4,6-dwu- chlorobenzoesowy	2,5-dwumetoksy-4- chloroanilina	4-amino-2-metoksy-5-chloro-(2',4'- -dwuchloro)-benzoilo aminoben- zen	„
29	„	„	4-amino-2-,5,4'-trójchlorodwu- fenyloamocznik	czerwonawo- -żółty
30	kwas 3-amino-4-mety- lobenzoesowy	„	4-amino-2',4'-dwuchlorodwufenylo- mocznik	zielonkawo- -żółty
31	„	„	4-amino-2,5-dwumetylodwufe- nylomocznik	„
32	„	„	4-amino-2,5-dwuchlorodwufeny- lomocznik	„
33	„	„	4-amino-2,5-dwumetylo-4'-chlo- rodwufenylomocznik	„
34	„	„	4-amino-2-metoksy-5-chloro-1- -benzoiloaminomocznik	„
35	„	„	4-amino-2-metoksy-5-chlorodwu- fenyloamocznik	silnie zielon- kawo-żółty
36	„	„	4-amino-2-etoksy-5-chlorodwu- fenyloamocznik	„
37	kwas 3-amino-4-chlo- robenzoesowy	α -naftyloamina	4-amino-2-chloro-5-metoksydwu- fenyloamocznik	czerwonawo- -żółty
38	kwas 3-amino-4-chlo- robenzoesowy	-naftyloamina	4-amino-2,5-dwumetylodwufeny- lomocznik	żółty
39	„	„	4-amino-4'-chlorodwufenylo- mocznik	„
40	„	„	4-amino-2,5-dwuchlorodwufeny- lomocznik	„

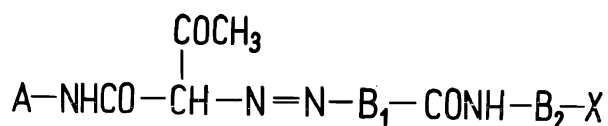
Przykład II. 65 części stabilizowanego poli-
chlorku winylu, 35 części ftalanu dwuoktylowego
i 0,2 części barwnika otrzymanego według przykła-
du I miesza się, a następnie walcowano w ciągu
7 minut w temperaturze 140° na dwuwalcowym ka-
landrze. Otrzymano folię zabarwioną zielonkawo-
-żółto o bardzo dobrej odporności na światło i mi-
grację.

Zastrzeżenia patentowe

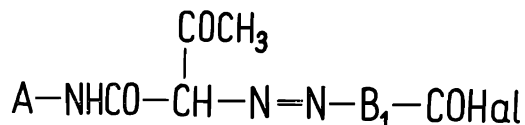
1. Sposób wytwarzania nowych monoazowych
barwników pigmentowych o wzorze 1, w którym A
oznacza ewentualnie podstawioną resztę benzenową,
naftalenową lub benzotiazolową, B₁ i B₂ oznaczają
ewentualnie podstawioną resztę benzenową, X ozna-
cza grupę aroiloaminową, karboksyloarylidową, ure-

idową, alkiloureidową lub aryloureidową, **znamienny tym**, że barwnik azowy w postaci halogenku kwasu karboksylowego o wzorze 2 kondensuje się z monoaminą o wzorze 3, przy czym w wymienionych wzorach wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

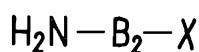
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się barwnik azowy w postaci chlorku kwasu karboksylowego o wzorze 4, w którym A ma wyżej podane znaczenie, X_1 oznacza atom chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową lub karbalkoksylową, a Y_1 oznacza atom wodoru lub chlorowca.



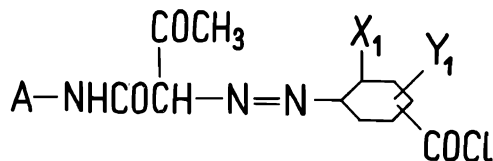
wzór 1



wzór 2

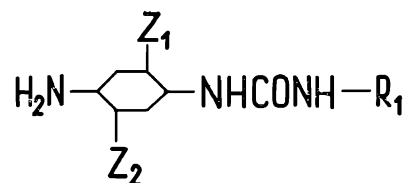


wzór 3

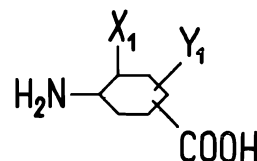


wzór 4

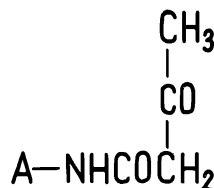
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się monoaminę o wzorze 5, w którym R_1 oznacza atom wodoru, grupę alkilową, aralkilową lub resztę benzenową, która może być podstawiona przykładowo atomem chlorowca, grupę alkilową, trójfluorometylową, alkoksylową, cyjanową, nitrową, karbalkoksylową, alkanoiloaminową lub karbamidową, Z_1 i Z_2 oznaczają atom wodoru lub chlorowca grupę alkilową, trójfluorometylową lub alkoksylową.



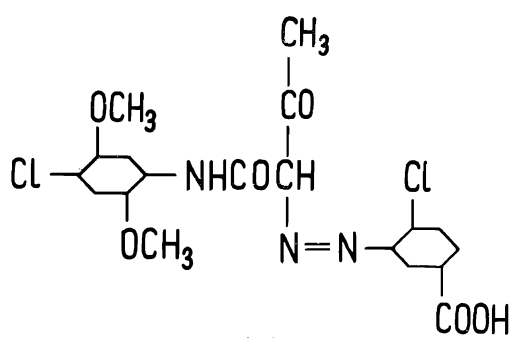
wzór 5



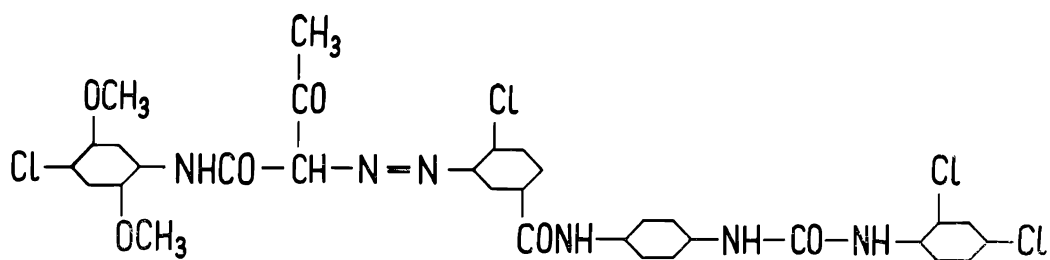
wzór 6



wzór 7



wzór 8



wzór 9