

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64 177

Patent dodatkowy
do patentu

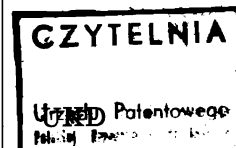
Zgłoszono: 05.VI.1967 (P 120 951)

Pierwszeństwo: 07.VI.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 20.XII.1971

Kl. 22 a, 17/00

MKP C 09 b, 17/00



Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania barwników azynowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania barwników azynowych. Stwierdzono, że nowe, cenne barwniki azynowe o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik naftalenowy, A i B oznaczają rodniki aryłowe, zwłaszcza benzenowe, albo naftalenowe, w których grupy hydroksylowe stoją w położeniu orto w stosunku do grup azometynowych, wytwarza się na drodze kondensacji jeżeli kondensuje się orto-dwuaminonaftalen z dwuketonem o wzorze 2, w którym A i B oznaczają rodniki aryłowe, a zwłaszcza benzenowe albo naftalenowe, w których grupy hydroksylowe stoją w położeniu orto w stosunku do grup ketonowych, albo, jeżeli kondensuje się dwuchlorowocchinoksalinę o wzorze 3, w którym R ma znaczenie podane powyżej, z dwoma molami tego samego, albo po jednym molu dwu różnych związków hydroksyarylowych, w obecności katalizatora typu Friedela-Craftsa.

Jako substancja wyjściowa znajduje zastosowanie na przykład 1, 2-dwuaminonaftalen, szczególnie 2, 3-dwuaminonaftalen.

W przypadku dwuketonów, stosowanych zgodnie z wynalazkiem, rodniki A i B oznaczają przede wszystkim identyczne rodniki aryłowe, zwłaszcza benzenowe lub naftalenowe.

Wymienione rodniki oprócz grup hydroksylowych mogą posiadać ponadto dalsze podstawniki, jak atomy chlorowców, dalej rodniki hydroksylowe, alkoksylowe, fenoksylowe, alkilowe, fenyłowe albo fenyloalkilowe. Szczególnie duże znaczenie wyka-

2

zują związki o wzorze 4, gdzie X oznacza atom wodoru, albo jeden z wymienionych podstawników.

Proces kondensacji prowadzi się w organicznym rozpuszczalniku w obecności kwaśnego środka kondensacyjnego, przede wszystkim w obecności alifatycznego kwasu karboksylowego, a zwłaszcza kwasu octowego w podwyższonej temperaturze.

W przypadku prowadzenia procesu według drugiego wariantu, jako substancję wyjściową stosuje się na przykład 2, 3-dwuchlorochinoksalinę, a szczególnie 2, 3-dwuchlorobenzochinoksalinę.

Związek ten poddaje się korzystnie kondensacji z 2-hydroksynaftalenem albo z fenolem o wzorze 5, w którym X ma znaczenie podane powyżej.

Jako przykłady wymienia się następujące związki: fenol, para-chlorofenol, meta-chlorofenol, orto-, meta albo para-metylofenol, dalej rezorcyna, jak i eter rezorcynomonometylowy- butylowy- albo oktylowy, oraz para-hydroksydwufenyl.

Spośród katalizatorów typu Friedel-Craftsa znajduje zastosowanie przede wszystkim chlorek glinu odpowiednio w ilości jednego mola na jeden mol hydroksyfenolu albo hydroksynaftalenu.

Reakcję prowadzi się głównie w obecności obojętnego organicznego rozpuszczalnika, na przykład dwusiarczku węgla, benzenu, chlorowcowanych benzenów, jak chlorobenzen, ortodwuchlorobenzen, albo trójdychlorobenzen, jak i w obecności nitrobenzenu, albo chlorowcoalkanów, a szczególnie czterochloroetanu, w granicy temperatur od tempe-

ratury pokojowej do temperatury równej 150°C, stale mieszając.

Dalszą przeróbkę prowadzi się najkorzystniej przenosząc mieszaninę reakcyjną do rozcieńczonego kwasu solnego. Rozpuszczalnik usuwa się przez ekstrakcję albo przez destylację z parą wodną. Ponieważ uzyskane produkty są doskonałej czystości, wobec tego z reguły odpada konieczność dalszego oczyszczania, przykładowo przez powtórny krystalizację.

Otrzymane związki dwuhydroksyfenylo-, albo dwuhydroksynaftylochinoksaliny stanowią cenne żółte barwniki o odcieniu zielonym, znajdujące zastosowanie do barwienia różnych materiałów. Dzięki ich dużej odporności na działanie temperatury są przydatne zwłaszcza do barwienia przedliwych mas stopionych, jak do polichlorku winylu, poliolefin, jak polietylenu, polipropylenu, dalej poliestrów, jak polietylenotereftalanu oraz do poliamidów, jak na przykład otrzymanych z ϵ — kaprolaktamu, heksametylenodwuamin i kwasu adypinowego albo kwasu ω — aminodekanokarboksylowego.

Przeznaczone do barwienia polimery w postaci proszku, ziaren, albo krajanki obtacza się suchym proszkiem barwnika, to znaczy miesza się mechanicznie w ten sposób, by powierzchnia tych cząstek była pokryta warstwą barwnika. Barwnik występuje w postaci subtelnie rozdrobnionego proszku.

Wyjątkowo dobre wyniki uzyskuje się w przypadku zastosowania preparatów barwnikowych składających się z materiału, przeznaczonego do barwienia, w postaci subtelnego proszku, wraz z barwnikiem równomiernie rozprowadzonym. Zgodnie z belgijskim opisem patentowym nr 567 953, tego rodzaju preparaty można otrzymać przez zdyspergowanie pigmentu w roztworze poliamidu w kwasie mrówkowym i następnie wytrącenie pigmentowanego poliamidu przez dodatek wody.

Tak otrzymane cząsteczki tworzywa sztucznego, obtoczone następnie stapia się i poddaje przedzeniu według powszechnie znanego sposobu, lub też poddaje innemu rodzajowi formowania, jak na przykład w folie.

Tworzywa sztuczne mogą być barwione przez dodatek barwnika zarówno przed, jak i podczas oraz bezpośrednio na końcu trwania procesu polikondensacji monomerów. Następnie, zabarwiony materiał zostaje poddany dalszemu formowaniu w sposób podobny, jaki znajduje zastosowanie w odniesieniu do niebarwionego materiału, w postaci samoistnej, albo w postaci mieszaniny z innymi barwionymi, lub niebarwionymi materiałami.

Otrzymane zgodnie z wynalazkiem zabarwione stopy przerabia się dalej nadając im uformowane kształty, a zwłaszcza mogą być poddane przedzeniu na włókna. Otrzymane zabarwione włókna charakteryzują się bardzo cenionym zabarwieniem żółtym, o odcieniu zielonym, o czystym kolorze i o wyjątkowej odporności na działanie światła i wilgoci.

W podanych poniżej przykładach części, w przypadku, gdy brak dodatkowych wyjaśnień, oznaczają części wagowe, a procenty oznaczają procenty

wagowe. Temperatury są podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I 12,1 części aldehydu kwasu salicylowego miesza się z 8 częściami 2, 3-dwuaminonaftalenu w 150 częściach objętościowych lodowatego kwasu octowego pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1½ godziny. Następnie dodaje się 150 części wody i odstawia do ochłodzenia, po czym osad się odsąca, przemywa wodą do odczynu obojętnego i suszy. Barwnik o wzorze 6 krystalizuje się z ksyleny w postaci żółtych igieł.

Przykład II. Postępuje się, jak podano w przykładzie I, z tą różnicą, że zamiast 8 części 2,3-dwuaminonaftalenu bierze się 8 części 1,2-dwuaminonaftalenu. Otrzymuje się pomarańczowo-żółty barwnik.

Przykład III. 12 części 2,2-dwuoksy-4,4'-dwubromobenzyl w miesza się z 4,8 częściami 2,3-dwuaminonaftalenu w 100 częściach objętościowych lodowatego kwasu octowego pod chłodnicą zwrotną w przeciągu jednej godziny. Po ostudzeniu odzienia się żółty barwnik o wzorze 7, przemywa wodą i suszy.

Przykład IV. Do zawiesiny, składającej się z 2,3-dwuchlorobenzochinoksaliny i 112 części rezorcyny w 300 częściach objętościowych nitrobenzenu dodaje się 135 części chlorku amonu, stale mieszając w ten sposób, by temperatura nie przekroczyła 80°C. Następnie miesza się dalej w temperaturze 50°C w przeciągu trzech godzin po czym przenosi do rozcieńczonego kwasu solnego i oddestylowuje się nitrobenzen przez destylację z parą wodną. Pozostałość przekrystalizowuje się z dwumetyloformamidu. Otrzymuje się żółty barwnik o wzorze 8.

Przykład V. 20 g barwnika, otrzymanego według sposobu podanego w przykładzie IV przeprowadza się w postać eterową za pomocą 19,3 części bromku octylu w obecności 5,6 części wodorotlenku potasowego w 150 częściach objętościowych rozpuszczalnika „Methylcellosolve”, w temperaturze 120° w ciągu 24 godzin. Klarowny roztwór odsąca i następnie zagęszcza do momentu rozpoczęcia krystalizacji. Wytworzony w ten sposób barwnik jest koloru żółtego odpowiada wzorowi 9.

Przykład VI. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie 4 z tą różnicą, że zamiast 112 części rezorcyny bierze się 144 części beta-naftolu. Otrzymuje się barwnik koloru żółtego o wzorze 10.

Przykład VII. 100 części poliamidu typu perlonu, wytworzonego z kaprolaktamu według znanego sposobu, w postaci krajanki miesza się w naczyniu obrotowym. Otrzymaną w ten sposób krajankę poddaje się przedzeniu według sposobu przedzenia zwykle stosowanego do poliamidów-6 przez stapianie. Otrzymane żółte nici poliamidowe wykazują bardzo dobrą odporność na światło.

Przykład VIII. 100 części krajanki polietylenotereftalanu typu „Terylen”, wytworzonego z kwasu tereftalowego i glikolu według znanego sposobu, przesypuje jedną częścią barwnika, wytwarzanego według sposobu podanego w przykładzie II. Otrzymaną, przypudrowaną krajankę przedzie się na nici w zwykle stosowanej temperaturze około

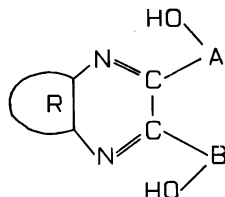
270°C. Uzyskane żółte nici poliestrowe charakteryzują się dobrą trwałością.

Przykład IX. 100 części krajanki polipropylenowej („Moplen”) miesza się z jedną częścią barwnika, otrzymanego według sposobu podanego w przykładzie III. Przypudrowaną krajankę poddaje się przędzeniu według zwykle stosowanego sposobu przędzenia przez stapianie. Otrzymane żółte nici wykazują bardzo dobrą trwałość.

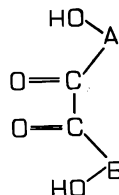
Przykład X. Pastę składającą się z 100 części polichlorku winylu, 50 części objętościowych ftalanu oktylu i z 0,3 części barwnika, wytwarzanego według sposobu podanego w przykładzie I, poddaje się walcowaniu na kalandrze do postaci folii w temperaturze 150—155°C. Otrzymana w ten sposób folia polichlorku winylu koloru żółtego wykazuje dobrą odporność na światło.

Zastrzeżenia patentowe

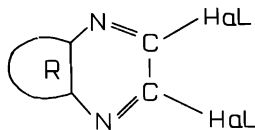
1. Sposób wytwarzania barwników azynowych o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik naftalenowy, A i B rodniki aryłowe, szczególnie benzenowe albo naftalenowe, w których grupy hydroksylowe są w położeniu orto w stosunku do grup azo-
tynowych, **znamienny tym**, że ortodwuaminonaf-
talen poddaje się kondensacji z dwuketonem o
wzorze 2, w którym A i B oznaczają rodniki ary-
łowe, szczególnie benzenowe albo naftalenowe, w



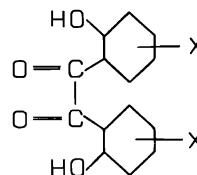
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4

których grupy hydroksylowe są w położeniu orto w stosunku do grup ketonowych, albo dwuchlorow-
cochinoksalinę o wzorze 3, w którym R ma zna-
czenie podane wyżej, poddaje się kondensacji
z dwoma molami tych samych, albo po jednym
molu dwóch różnych związków hydroksyarylowych
w obecności katalizatora typu Friedla-Craftsa.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensacji poddaje się z 2,3-dwuaminonaftalen.

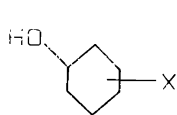
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się dwuketon o wzorze 4, w którym X oznacza atom wodoru, albo atom chlorowca, lub grupę alkilową, hydroksylową, alkoksylową, fenoksyłową, fenyłową, fenyloalkilową.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że kondensację z dwuketonem prowadzi się w obecności kwaśnego środka kondensacyjnego.

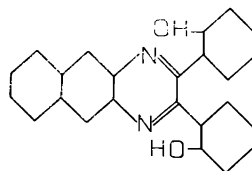
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako kwaśny środek kondensacyjny stosuje się kwas octowy.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensacji poddaje się 2,3-dwuchlorobenzochinoksalinę.

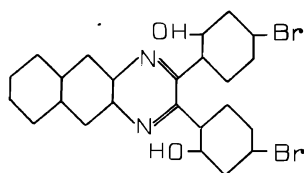
7. Sposób według zastrz. 1 i 6, **znamienny tym**, że stosuje się 2-hydroksynaftalen, albo hydroksybenzen o wzorze 5, w którym X oznacza atom wodoru, albo atom chlorowca, lub rodnik alkilowy, hydroksylowy, fenoksyłowy, fenyłowy albo fenyloalkilowy.



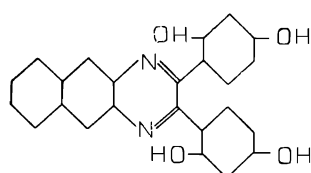
WZÓR 5



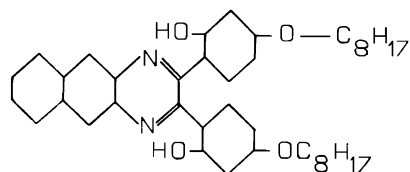
WZÓR 6



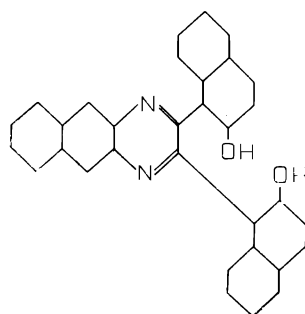
WZÓR 7



WZÓR 8



WZÓR 9



WZÓR 10