



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206 995

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 10 79
(21) PV 7288-79

(51) Int. Cl.³ C 09 B 1/467
C 07 C 50/18

(40) Zveřejněno 15 09 80
(45) Vydáno 01 11 83

(75)
Autor vynálezu HAVLÍČKOVÁ LIBUŠE ing.CSc., CAPOUŠKOVÁ LYDIE, PARDUBICE a KREIDL ZDENĚK, RYBITVÍ

(54) Způsob přípravy antrachinonových barviv s triazinovým cyklem

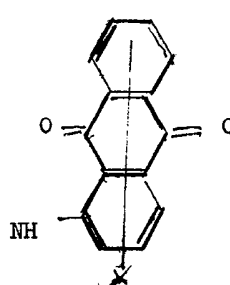
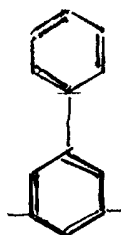
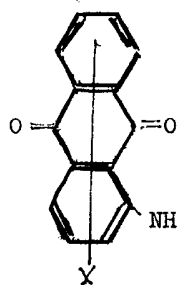
1

Vynález se týká způsobu přípravy antrachinonových barviv s triazinovým cyklem reakcí 1 - chlor - nebo 1 - bromantrachinonů s benzoguanaminem.

Přípravy antrachinonových barviv s triazinovým cyklem z benzoguanaminu a 1 - halogenantrachinonů patentovali (sovět. patent č. 120 625 a č. 130 596) a publikovali sovětské autoři Titkov a Pletněv (Žurnal obščej chímii 33, 1983 (1963), v jejichž postupu se uplatnilo katalytické působení jodidu měďného za přítomnosti sody. Výtěžky nerozpustných barviv takto připravených jsou většinou pod úrovní 80 % teorie a barviva obsahují nežádoucí semikondenzát, který je produktem substituce benzoguanaminu antrachinonovým zbytkem pouze na jedné aminoskupině.

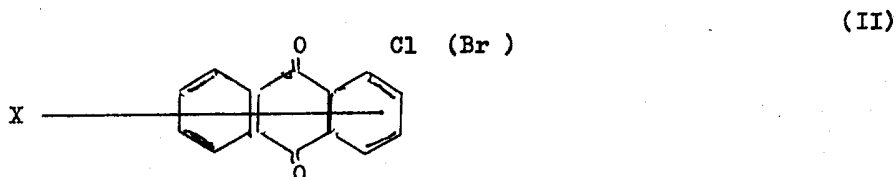
Nedávný patent fy Ciba-Geigy (US - patent 3839332) chrání zlepšení procesu, spočívající ve využití rozpustnosti komplexu jodid měďný - pyridin, který reakci katalyzuje, což umožní dosáhnout výtěžků barviv nad 90 % teorie při nižších teplotách, než vyžadoval postup sovětských autorů. Reakce se provádí za přítomnosti sody a vyžaduje dobu min. 12 hodin, přičemž se ve větší násadě nedosáhne dokonalého zreagování semikondenzátu a část výchozího halogenantrachinonu se paralelně hydrolyzuje. Nyní bylo zjištěno, že pokud jde-li se ve funkci činidla vázícího kyselinu místo sody hydrogenuhličitanu alkalického, popřípadě krystalického hydrogenuhličitanu nebo krystalické sody, odstraní se výše uvedené nedostatky postupu.

Způsob přípravy antrachinonových barviv s triazinovým cyklem obecného vzorce I



/I/

kde X značí neionogenní substituent jako vodík, chlor, skupinu metylovou, benzoylamínovou, reakcí 1 - chlor - nebo 1 - bromantrachinonu obecného vzorce II,



kde X má stejný význam jako ve vzorci I, s 2 - fenyl - 4, 6 - diamino - 1, 3,5 - triazinem v prostředí organického rozpouštědla v přítomnosti prostředku vážícího kyselinu a za přítomnosti jodidu měďného a pyridinu, spočívá podle vynálezu v tom, že se reakce provádí za přítomnosti MeHCO_3 , kde Me je Na nebo K, $\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, popřípadě $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ v množství 2 až 4 molů MeHCO_3 , $\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nebo $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ na 1 mol halogenantrachinonu.

Výhoda plynoucí z patentovaného postupu spočívá v tom, že při teplotě nad 100°C se z hydrátů za současného oddestilování krystalické vody uvolní alkalie ve velmi jemné formě, která je výborně způsobilá k reakci, lépe než například bezvodá soda jako taková, a tak lze získat produkt v kvantitativním výtěžku za $1/2$ až $1/3$ reakční doby než při použití sody. Použití uvedených hydrogenuhličitanů umožňuje vlivem nižšího pH reakční směsi uchovat měď v katalyzující jednomocné formě. Navíc jsou takto připravená barviva vysoce čistá, neobsahují žádný semikondenzát ani vedlejší látky.

Příprava barviv podle vynálezu se uskutečňuje nejlépe v prostředí nitrobenzenu při teplotách 130 až 175°C , výhodně při teplotě 150 až 160°C , a za přítomnosti katalyzátoru, kterým je komplex jodidu měďného a pyridinu. Katalyzátor může být do reakční směsi přidán buď jako jodid měďný a zvláště pyridin, dále jako roztok obou složek v organickém rozpouštědle, nejlépe v nitrobenzenu, nebo se může připravit z mědi, jodu a pyridinu in situ. Molární poměr katalyzátoru a 1 - chlor - nebo 1 - bromantrachinonu vstupujícího do reakce může být $0,01$ až $0,1$, obvykle $0,02$ až $0,05$ mol / mol. Pokud se jako rozpouštědla použije amylnalkoholu nebo jiného alifatického alkoholu o počtu uhlíkových atomů 4 až 6 , provádí se reakce za tlaku v autoklávu.

Jako 1 - chlor - nebo 1 - bromantrachinonu obecného vzorce II mohou být použity:

- 1 - chlorantrachinon
- 1,5 - dichlorantrachinon
- 1,8 - dichlorantrachinon
- 1 - chlor - 2 - metylantrachinon
- 1 - brom - 4 - metylaminoantrachinon
- 1 - chlor - 4 - benzoylaminoantrachinon
- 1 - chlor - 5 - benzoylaminoantrachinon
- 1 - chlor - 8 - benzoylaminoantrachinon, přičemž uvedené příklady nevyčerpávají rozsah k reakci použitelných sloučenin.

Získaná barviva jsou použitelná jako pigmenty pro barvení polymerů a syntetických vláken, do nátěrových hmot a vypalovacích laků nebo jako barviva kypová a zahrnují žluté, oranžové, červené, fialové, hnědé, popřípadě modré odstíny.

Příklady provedení

Příklad 1

Ve 100 g nitrobenzenu se rozmíchá $8,4$ g benzoguanaminu, 23 g 1 - chlorantrachinonu o obsahu $99,8\%$, 27 g hydrogenuhličitanu sodného krystalického, $0,6$ g jodu, $0,45$ g práškové mědi a 6 g pyridinu, reakční směs se za míchání ohřeje na 155°C , přičemž sestupným chladičem odejde asi 10 ml destilátu, a při teplotě 150 až 155°C se míchá 5 hodin. Pak se reakční směs zředí 50 g nitrobenzenu, přihřeje na 150°C , produkt se odsaje a promyje horkým nitrobenzenem, až jsou odtékaající filtráty bezbarvé. Pak se promyje ještě 50 g etanolu a pasta se zbaví rozpouštědel destilací s vodní párou.

Alkalická vodná suspence produktu se oxiduje při teplotě 90 až 94 °C roztokem chlornanu sodného, odsaje za horka a promyje 200 ml vody. Získaná pasta se rozmíchá ve 300 ml vody okyselené 15 ml 2,5 N kyseliny solné, zahřeje na 30 minut na 90 až 94 °C, produkt odfiltruje a promyje vodou do neutrální reakce odtékajících filtrátů. Pasta produktu obsahuje 26,7 g (99 %) žlutého barviva I (X = H).

Příklad 2

Ve 400 g nitrobenzenu se rozmíchá 22,5 g benzoguanaminu, 64,7 g 1 - chlorantrachinonu 94,5 %, 52 g čerstvě sušeného hydrouhličitanu sodného, 0,8 g jodu, 0,4 g práškové mědi a 9 g pyridinu, reakční směs se zahřívá po dobu 6 hodin na teplotu 155 °C, zředí se 100 g nitrobenzenu a produkt se odsaje. Další zpracování je obdobné jako v příkladu č. 1, výtěžek činí 67,6 g žlutého pigmentu / 93,9 % teorie /.

Příklad 3

Suspence 5,6 g benzoguanaminu, 16,2 g 1 - chlorantrachinonu 94,5 %, 22 g krystalické sody, 0,6 g jodidu měďného a 4 g pyridinu ve 100 g nitrobenzenu se zahřívá za míchání 6 hodin na teplotu 150 až 160 °C, reakční směs se zředí 25 g nitrobenzenu, za horka filtruje a pasta se promyje horkým nitrobenzenem a etanolem. Další zpracování je analogické jako v příkladu 1. Výtěžek činí 17,1 g (95 % teorie) žlutého pigmentu. Jestliže se v příkladech 1 až 3 místo 1 - chlorantrachinonu použije odpovídající množství 1 - chlor - nebo 1 - bromantrachinonu substituovaného, získají se v dobžech výtěžcích barviva obecného vzorce I, jejichž odstíny jsou uvedeny v tabulce.

TABULKA

Odstíny barviv z reakce benzoguanaminu se substituovanými 1 - chlor - nebo 1 - bromantrachinony

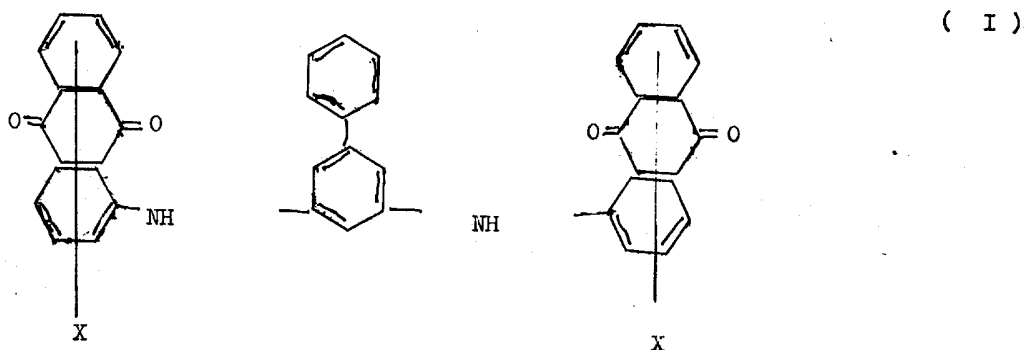
| Výchozí antrachinon | Odstín |
|---|----------------|
| 1 - chlorantrachinon | žluť |
| 1 - chlor - 2 - metylantrachinon | oranž |
| 1,5 - dichlorantrachinon | žlutavá hněd |
| 1,8 - dichlorantrachinon | červenavá hněd |
| 1 - brom - 4 - metylaminoantrachinon | modř |
| 1 - chlor - 4 - benzoylaminoantrachinon | červen |
| 1 - chlor - 5 - benzoylaminoantrachinon | oranž |
| 1 - chlor - 8 - benzoylaminoantrachinon | oranž |

Příklad 4

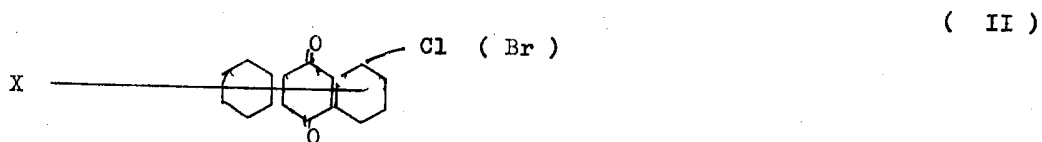
Do autoklávu se umístí 16,8 g benzoguanaminu, 46 g 1 - chlorantrachinonu o obsahu 99,8 %, 32 g čerstvě usušeného hydrouhličitanu sodného, 1 g jodu, 0,5 g práškové mědi, 15 g pyridinu a 200 g nitrobenzenu, po uzavření se směs rozmíchá a vyhřeje na teplotu 160 °C, která se pak udržuje 24 hodin. Po ochlazení se produkt izoluje a extrakcí rozpouštědlem za horka se zbaví zbytků nedoreagovaného semikondensátu. Výtěžek 40 g činí 74 % teorie žlutého pigmentu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy antrachinonových barviv s triazinovým cyklem obecného vzorce I,



kde X značí neionogenní substituent jako vodík, chlor, skupinu metylovou, benzoylamínovou, reakcí 1 - chlor - nebo 1 - bromantrachinonu obecného vzorce II,



kde X má stejný význam jako ve vzorci I, s 2 - fenyl - 4, 6 - diamino - 1, 3,5 - triazinem v prostředí organického rozpouštědla v přítomnosti prostředku vážícího kyselinu a za přítomnosti jodidu měďného a pyridinu, vyznačený tím, že se reakce provádí za přítomnosti MeHCO_3 , kde Me je Na nebo K, $\text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, popřípadě $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ v množství 2 až 4 molů MeHCO_3 , $\text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nebo $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ na 1 mol halogenantrachinonu.