

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 98 589

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.04.75 (P. 179479)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.76

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

CZYTELNIKA

Urzedu Patentowego
P. 179479 (P. 179479)

Int. Cl². C09B 43/00

Twórcy wynalazku: Wiesław Cherasko, Bolesław Bielawski, Anna Gerlicz,
Janusz Pawelec

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników,
Zgierz (Polska)

Sposób otrzymywania chlorobezwodników barwników monoazowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania chlorobezwodników barwników monoazowych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, na którym X oznacza atom wodoru albo chloru lub grupę nitrową, metylową, metoksyłową bądź metylokarbonyłową, Y oznacza atom wodoru lub chloru, Z oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę metoksyłową, a U oznacza atom wodoru lub grupę metylową, przy czym wymienione wyżej symbole posiadają jednakowe lub różne znaczenia.

Określone wyżej chlorobezwodniki barwników monoazowych stanowią powszechnie stosowane półprodukty do wytwarzania trwałych pigmentów kondensowanych. Znanymi sposobami otrzymuje się te związki działaniem chlorku tionylu na wolne kwasy karboksylowe barwników monoazowych w temperaturze 50–140°C w środowisku aromatycznych rozpuszczalników organicznych jak benzen, chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen, mieszanina tróchlorobenzenów, nitrobenzen, toluen, ksylen itp, z dodatkiem katalitycznych ilości dwumetyloformamidu. Uzyskane chlorobezwodniki wykazują jednak w określonym wyżej środowisku reakcji dużą rozpuszczalność i wydzielanie ich z masy poreakcyjnej związane jest ze znacznymi stratami produktów reakcji.

Znane sposoby eliminowania tych strat polegają na stosowaniu masy poreakcyjnej po chlorowaniu, bez wyodrębniania wytworzonych chlorobezwodników, do reakcji kondensacji z aminami aromatycznymi. Uzyskane tą drogą pigmenty w porównaniu z analogicznymi pigmentami, otrzymanymi z wyodrębnionych z masy poreakcyjnej chlorobezwodników, charakteryzuje bardziej tępy i brudniejszy odcień w związku z czym stosuje się powszechnie – pomimo ponoszonych w ten sposób strat omawianych chlorobezwodników – wydzielanie tych związków z masy po reakcji chlorowania. Kondensacja amin aromatycznych z wyodrębnionymi chlorobezwodnikami prowadzi co prawda do uzyskania trwałych pigmentów o żywym i czystym odcieniu – jednak wydajność chlorobezwodników waha się – w zależności od ich rozpuszczalności w danych środowisku – w granicach zaledwie 70–80%. Określony wyżej sposób postępowania pociąga za sobą ponadto wysokie zużycie rozpuszczalnika oraz chlorku tionylu. Średnio na 1 mol chlorowanego kwasu karboksylowego barwnika monoazowego stosuje się tym sposobem 2500–5000 części objętościowych rozpuszczalnika i 3 mole chlorku tionylu.

Sposobem według wynalazku prowadzi się pierwszą partię syntezy omawianych chlorobezwodników barwników monoazowych znanym sposobem w środowisku rozpuszczalnika organicznego w obecności katalitycznych ilości dwumetyloformamidu. Drugą, trzecią, czwartą i ewentualnie piątą partię syntezy prowadzi się w środowisku odcieku, zawróconego w całości, po wyodrębnieniu produktu reakcji, z partii poprzedniej. Odciek ten zawiera katalityczne ilości dwumetyloformamidu i katalityczne ilości dwumetyloaminy, wytworzonej w wyniku rozkładu dwumetyloformamidu w toku przebiegu partii poprzedzających. W każdej następnej partii syntezy zmniejsza się ilość chlorku tionylu o 10% wagowych w stosunku do ilości tego związku, użytej w partii poprzedzającej a odciek z ostatniej partii poddaje się regeneracji.

Otrzymane chlorobezwodniki barwników monoazowych odsąca się po pierwszej partii chlorowania w temperaturze 5°C, a po drugiej i następnych partiach chlorowania – w temperaturze 20–30°C.

Sposobem według wynalazku można również – wykonując pierwszą partię syntezy w środowisku rozpuszczalnika organicznego w obecności katalitycznych ilości dwumetyloformamidu – prowadzić drugą i następne partie syntezy w środowisku odcieku, zawróconego po wyodrębnieniu produktu reakcji, w ilości 75% objętościowych w stosunku do całkowitej ilości uzyskanego odcieku. Odciek ten zawiera katalityczne ilości dwumetyloformamidu obok katalitycznych ilości dwumetyloaminy, wytworzonej w wyniku rozkładu dwumetyloformamidu w toku przebiegu partii poprzedzających. Zawrócony odciek uzupełnia się świeżym rozpuszczalnikiem do objętości odpowiadającej objętości rozpuszczalnika, użytej w pierwszej partii syntezy. Pozostałych 25% objętościowych odcieku z każdej partii poddaje się regeneracji.

Stosując pierwszy z wyżej wymienionych wariantów sposobu według wynalazku zmniejsza się zużycie chlorku tionylu w 4–5 partiach chlorowania w stosunku do znanych sposobów o 40–50%, a zużycie rozpuszczalnika ulega w przypadkach obu wariantów zmniejszeniu średnio o 75% przy równoczesnym uzyskiwaniu pigmentów o żywym i czystym odcieniu.

Wydajność sposobu wynosi 85–98%.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części użytych rozpuszczalników oraz uzyskiwanych odcieków oznaczają części objętościowe, a części związków wyjściowych i produktów reakcji – części wagowe, procenty oznaczają procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 34 Części kwasu 1-(2'-metylo-5'-chlorofenyloazo)-2-hydroksy-3-naftoesowego zawieszają się w 165 częściach chlorobenzenu i po oddestylowaniu z uzyskanej masy śladów wilgoci dodaje się do niej w temperaturze 40° 17,8 części chlorku tionylu oraz 0,5 części dwumetyloformamidu. Całość utrzymuje się w ciągu 2 godzin w temperaturze 80°, po czym chłodzi się masę reakcyjną do temperatury 5°, odsąca wydzielony chlorobezwodnik i przemywa go 34 częściami bezwodnego chlorobenzenu. Otrzymuje się 39,4 części 70% pasty chlorku kwasowego. Wydajność procesu wynosi 76,8%. Odciek wraz z przemywkami stanowi 170 części.

34 części kwasu 1-(2'-metylo-5'-chlorofenyloazo)-2-hydroksy-3-naftoesowego zawieszają się w 170 częściach odcieku pozostałego z pierwszej partii chlorowania. W dalszym ciągu postępuje się sposobem, opisanym wyżej dla pierwszej partii, przy czym do chlorowania używa się 16,6 części chlorku tionylu, a uzyskany chlorobezwodnik odfiltrowuje się w temperaturze 20–30°. Otrzymuje się 46,7 części 65,5% pasty chlorku kwasowego oraz 179 części odcieku wraz z przemywkami. Wydajność drugiej partii wynosi 85%.

34 części kwasu 1-(2'-metylo-5'-chlorofenyloazo)-2-hydroksy-3-naftoesowego zawieszają się w 179 częściach odcieku pozostałego z drugiej partii chlorowania. W dalszym ciągu postępuje się sposobem, opisanym wyżej dla pierwszej partii, przy czym do chlorowania używa się 15,5 części chlorku tionylu, a uzyskany chlorobezwodnik odfiltrowuje się w temperaturze 20–30°. Otrzymuje się 46,4 części 66% pasty chlorku kwasowego oraz 182 części odcieku wraz z przemywkami. Wydajność trzeciej partii wynosi 90,1%.

34 części kwasu 1-(2'-metylo-5'-chlorofenyloazo)-2-hydroksy-3-naftoesowego zawieszają się w 182 częściach odcieku pozostałego z trzeciej partii chlorowania. W dalszym ciągu postępuje się sposobem, opisanym wyżej dla pierwszej partii, przy czym do chlorowania używa się 14,3 części chlorku tionylu, a uzyskany chlorobezwodnik odfiltrowuje się w temperaturze 20–30°. Otrzymuje się 62,7 części 53,9% pasty chlorku kwasowego oraz 185 części odcieku wraz z przemywkami. Wydajność czwartej partii wynosi 94%.

34 Części kwasu 1-(2'-metylo-5'-chlorofenyloazo)-2-hydroksy-3-naftoesowego zawieszają się w 185 częściach odcieku pozostałego z czwartej partii chlorowania. W dalszym ciągu postępuje się sposobem, opisanym wyżej dla pierwszej partii, przy czym do chlorowania używa się 13,1 części chlorku tionylu, a uzyskany chlorobezwodnik odfiltrowuje się w temperaturze 20–30°. Otrzymuje się 49,8 części 68,5% pasty chlorku kwasowego oraz 190 części odcieku wraz z przemywkami, który kieruje się do regeneracji. Wydajność piątej partii wynosi 95%.

Przykład II. 36,1 Części kwasu 1-(2',5'-dwuchlorofenyloazo)-2-hydroksy-3-naftoesowego zawieszają się w 180 częściach o-dwuchlorobenzenu i po oddestylowaniu z uzyskanej masy śladów wilgoci dodaje się do niej w temperaturze 40° 17,8 części chlorku tionylu oraz 0,5 części dwumetyloformamidu. Całość utrzymuje się

w ciągu 2 godzin w temperaturze 115–120° po czym chłodzi się inasę reakcyjną do temperatury 5° odsącza wydzielony chlorobezwodnik i przemywa go 36 częściami bezwodnego o-dwuchlorobenzenu. Otrzymuje się 42 części 69% pasty chlorku kwasowego oraz 185 części odcieku wraz z przemywkami, z czego 45 części kieruje się do regeneracji. Wydajność procesu wynosi 84%:

36,1 Części kwasu 1-(2',5'-dwuchlorofenyloazo)-2-hydroksy-3-naftoesowego zawiesza się w mieszaninie 140 części odcieku z pierwszej partii chlorowania oraz 40 części świeżego o-dwuchlorobenzenu. W dalszym ciągu postępuje się sposobem, opisanym wyżej dla pierwszej partii, używając do chlorowania 17,8 części chlorku tionylu, a uzyskany chlorobezwodnik odfiltrowuje się w temperaturze 20–30°. Otrzymuje się 45,8 części 66,5% pasty chlorku kwasowego oraz 190 części odcieku wraz z przemywkami, z czego 47,5 części kieruje się do regeneracji, a 142,5 części – do trzeciej partii chlorowania. Wydajność procesu wynosi 90%.

W dalszym ciągu postępuje się opisanym wyżej sposobem, zawierając 75% objętościowych odcieku, uzyskiwanego z każdej partii chlorowania, do następnej partii, a 25% objętościowych odcieku kierując do regeneracji i uzupełniając zawrócony odciek świeżym rozpuszczalnikiem do objętości, odpowiadającej ilości rozpuszczalnika, stosowanej w pierwszej partii chlorowania.

W opisany wyżej sposób można prowadzić dowolną ilość kolejno po sobie następujących partii chlorowania, przy czym stosuje się stale tę samą ilość chlorku tionylu, a uzyskany chlorobezwodnik odfiltrowuje się w temperaturze 20–30°.

Przykład III. 32,6 Części kwasu 1-(2'-chlorofenyloazo)-2-hydroksy-3-naftoesowego zawiesza się w mieszaninie 68 części odcieku ksylenowego z poprzedniej partii chlorowania oraz 22 części świeżego ksylenu i przeprowadza działaniem 17,8 części chlorku tionylu w obecności 0,5 części dwumetyloformamidu w ciągu 2 godzin w temperaturze 60–70° w chlorek kwasowy, który wydziela się, odsącza w temperaturze 20–30° i przemywa 32 częściami ksylenu. Otrzymuje się 45 części 65,5% pasty chlorku kwasowego oraz 100 części odcieku łącznie z przemywkami. 75 części uzyskanego odcieku kieruje się do następnej partii chlorowania, a 25 części – do regeneracji. Wydajność procesu wynosi 85%.

Przykład IV. 33,8 Części kwasu 1-(2'-metylokarbonylofenyloazo)-2-hydroksy-3-naftoesowego zawiesza się w mieszaninie 147 części odcieku toluenowego z poprzedniej partii chlorowania oraz 48 części świeżego toluenu i przeprowadza działaniem 17,8 części chlorku tionylu w ciągu 3 godzin w temperaturze 90° w obecności 0,5 części dwumetyloformamidu w chlorek kwasowy, który wydziela się, odsącza w temperaturze 20–30° i przemywa 34 częściami toluenu. Otrzymuje się 48,6 części 63% pasty chlorku kwasowego oraz 200 części odcieku łącznie z przemywkami. 150 Części uzyskanego odcieku kieruje się do następnej partii chlorowania, a 50 części – do regeneracji. Wydajność procesu wynosi 93,5%.

Przykład V. 35,7 Części kwasu 1-(2'-nitro-4'-chlorofenyloazo)-2-hydroksy-3-naftoesowego zawiesza się w 180 częściach odcieku nitrobenzenowego z trzeciej partii chlorowania, zawróconego w całości z pierwszej i drugiej partii, po czym działa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 140° w obecności 0,5 części dwumetyloformamidu 14,3 częściami chlorku tionylu. Wytworzony chlorek kwasowy wydziela się, odsącza w temperaturze 20–30° i przemywa 36 częściami nitrobenzenu. Otrzymuje się 43,5 części 70,5% pasty chlorku kwasowego oraz 189 części odcieku łącznie z przemywkami, który w całości kieruje się do piątej partii chlorowania. Wydajność procesu wynosi 98%.

Przykład VI. 37,5 Części kwasu 1-(2',5'-dwumetoksy-4'-chlorofenyloazo)-2-hydroksy-3-naftoesowego zawiesza się w 190 częściach odcieku z czwartej partii chlorowania w środowisku mieszaniny trójchlorobenzenów, zawróconego w całości z pierwszej, drugiej i trzeciej partii, po czym działa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 125° w obecności 0,5 części dwumetyloformamidu 13,1 części chlorku tionylu. Wytworzony chlorek kwasowy wydziela się, odsącza w temperaturze 20–30° i przemywa 38 częściami mieszaniny trójchlorobenzenów. Otrzymuje się 59,5 części 62,5% pasty chlorku kwasowego oraz 195 części odcieku, który kieruje się w całości do regeneracji. Wydajność procesu wynosi 95%.

Przykład VII. 34 Części kwasu 1-(2'-metylo-6'-chlorofenyloazo)-2-hydroksy-3-naftoesowego zawiesza się w 150 częściach odcieku benzenowego z drugiej partii chlorowania, zawróconego w całości z pierwszej partii, po czym działa się w ciągu 3,5 godzin w temperaturze 50° w obecności 0,5 części dwumetyloformamidu 15,5 częściami chlorku tionylu. Wytworzony chlorek kwasowy wydziela się, odsącza w temperaturze 20–30° i przemywa 32 częściami benzenu. Otrzymuje się 51 części 68% pasty chlorku kwasowego oraz 180 części odcieku, który kieruje się w całości do czwartej partii chlorowania. Wydajność procesu wynosi 97,8%.

Przykład VIII. 34 Części kwasu 1-(2'-metylo-5'-chlorofenyloazo)-2-hydroksy-3-naftoesowego zawiesza się w mieszaninie 125 części odcieku czterochlorku węgla z poprzedniej partii chlorowania oraz 41,6 części świeżego czterochlorku węgla i przeprowadza działaniem 17,8 części chlorku tionylu w obecności 0,5 części dwumetyloformamidu w ciągu 0,5 godziny w temperaturze 70°C w chlorek kwasowy, który wydziela się, odsącza w temperaturze 20–30° i przemywa 34 częściami czterochlorku węgla. Otrzymuje się 50,5 części 65,2%

pasty chlorku kwasowego oraz 183 części odcieku łącznie z przemywkami. 137,3 części uzyskanego odcieku kieruje się do następnej partii chlorowania, a 45,7 części — do regeneracji. Wydajność procesu wynosi 92%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania chlorobezwodników barwników monoazowych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym X oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę nitrową, metylową, metoksyłową bądź metylokarbonyłową, Y oznacza atom wodoru lub chloru, Z oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę metoksyłową, a U oznacza atom wodoru lub grupę metylową, przy czym wymienione wyżej symbole posiadają jednakowe lub różne znaczenia, na drodze chlorowania wolnych kwasów karboksylowych określonych wyżej barwników za pomocą chlorku tionylu w środowisku rozpuszczalników organicznych w temperaturze 50–140°C w obecności dwumetyloformamidu jako katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że pierwszą partię syntezy prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika organicznego w obecności katalitycznych ilości dwumetyloformamidu, a drugą, trzecią, czwartą i ewentualnie piątą partię syntezy prowadzi się w środowisku odcieku, zawróconego w całości, po wyodrębnieniu produktu reakcji, z partii poprzedniej, zawierającej katalityczne ilości dwumetyloformamidu i katalityczne ilości dwumetyloaminy, wytworzonej w wyniku rozkładu dwumetyloformamidu w toku przebiegu partii poprzedzających, przy czym w każdej następnej partii zmniejsza się ilość chlorku tionylu o 10% wagowych w stosunku do ilości tego związku użytej w partii poprzedzającej, a odciek z ostatniej partii poddaje się regeneracji.

2. Sposób otrzymywania chlorobezwodników barwników monoazowych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym X oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę nitrową, metylową, metoksyłową bądź metylokarbonyłową, Y oznacza atom wodoru lub chloru, Z oznacza atom wodoru lub chloru albo grupę metoksyłową, a U oznacza atom wodoru lub grupę metylową, przy czym wymienione wyżej symbole posiadają jednakowe lub różne znaczenia, na drodze chlorowania wolnych kwasów karboksylowych określonych wyżej barwników za pomocą chlorku tionylu w środowisku rozpuszczalników organicznych w temperaturze 50–140°C w obecności dwumetyloformamidu jako katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że pierwszą partię syntezy prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika organicznego w obecności katalitycznych ilości dwumetyloformamidu, a drugą i następne partie syntezy prowadzi się w środowisku odcieku, zawróconego po wyodrębnieniu produktu reakcji, w ilości 75% objętościowych w stosunku do całkowitej ilości uzyskanego odcieku, zawierającego katalityczne ilości dwumetyloformamidu i katalityczne ilości dwumetyloaminy, wytworzonej w wyniku rozkładu dwumetyloformamidu w toku przebiegu partii poprzedzających, uzupełnionego świeżym rozpuszczalnikiem do objętości odpowiadającej objętości rozpuszczalnika użytej w pierwszej partii syntezy, przy czym 25% objętościowych odcieku z każdej partii poddaje się regeneracji.

