



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.VIII.1967 (P 122 184)

Pierwszeństwo: 15.VIII.1966 dla zastrz. 2—5
28.VI.1967 dla zastrz. 1
Szwajcaria

Opublikowano: 1.X.1973

Kl. 22a, 43/00

MKP C09b 43/00

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych pigmentów dwuazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pigmentów dwuazowych o ogólnym wzorze 1, wykazujących cenne własności.

We wzorze 1, podstawnik R_1 oznacza grupę benzenową, R_2 oznacza grupę arylenową, X oznacza grupę alkilową lub grupę estrową kwasu karboksylowego, Y oznacza grupę estrową stojącą w położeniu meta- lub para- do grupy azowej a Z oznacza atom wodoru, chlorowca lub grupę alkoksylową.

Sposób wytwarzania związku o wzorze 1 polega według wynalazku na tym, że halogenek kwasu karboksylowego o wzorze 2, w którym R_1 , X i Y mają podane znaczenie, a Halogen oznacza atom chlorowca, kondensuje się z arylenodwuaminą w stosunku molowym 2:1, wynalazku wytwarza się drogą sprzęgania zdwuazowanej aminy o wzorze 3, w którym R_1 , X i Y mają podane znaczenie, z kwasem 2,3-hydroksynaftoesowym lub jego pochodną podstawioną w pozycji 6 atomem chlorowca lub grupą alkoksylową.

Szczególnie interesujące jako składniki dwuazowania są aminy o wzorze 4, w których R oznacza grupę alkilową, cykloalkilową, aralkilową, lub arylenową, X_1 oznacza grupę metylową, karbalkoksylową, karbofenalkoksylową lub karbofenoksylową. Jako przykłady składników dwuazowych można wymienić:

ester metylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester etylowy kwasu 1-amino-

2

-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester propylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester butylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester cykloheksylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester benzylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester fenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester 2'-chlorofenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester 4'-chlorofenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester 2',4'-dwuchlorofenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester 2',4',5'-tróchlorofenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester 2'-metylofenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester 4'-metylofenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester 4'-fenylofenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester 4'-chloro-2'-metylofenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester 4'-chloro-3'-metylofenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester 4'-izooktylofenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester 3'-trójfluorometylofenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester 4'-chloro-2'-metylofenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester 4'-fenylofenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylowego, ester metylowy kwasu 1-amino-2-

-metylobenzeno-4-karboksylowego, ester etylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-4-karboksylowego, ester fenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-4-karboksylowego ester 4'-chlorofenyłowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-4-karboksylowego, ester 4'-metylofenylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-4'-karboksylowego, ester dwumetyłowy kwasu 2-aminotereftalowego, ester dwumetyłowy kwasu 2-aminotereftalowego, ester dwubenzylowy kwasu 2-aminotereftalowego, ester dwufenylowy kwasu 2-aminotereftalowego, ester dwumetyłowy kwasu 5-aminoizoftalowego, ester dwumetyłowy kwasu 5-aminoizoftalowego, ester dwumetyłowy kwasu 3-aminoftalowego, ester dwumetyłowy kwasu 4-aminoftalowego.

Otrzymane barwniki azowe pochodne kwasów karboksylowych traktuje się środkami zdolnymi przeprowadzić kwasy karboksylowe w ich halogenki, na przykład chlorki lub bromki, a więc zwłaszcza traktuje się halogenkami fosforowymi, jak pięciobromek fosforowy lub trójtlenek lub pięciotlenek fosforu, tlenohalogenkami fosforowymi, a korzystnie chlorkiem tionylu.

Traktowanie tymi środkami powodującymi tworzenie halogenków kwasowych prowadzi się korzystnie w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, jak dwumetyloformamid, chlorobenzen, na przykład mono- lub dwuchlorobenzen, toluen, ksylen lub nitrobenzen, przy tych pięciu ostatnich wymienionych ewentualnie z dodatkiem dwumetyloformidu.

Przy wytwarzaniu halogenków kwasowych jest z reguły celowe aby wytworzone związki azowe w środowisku wodnym od razu suszyć lub uwolnić azeotropowo od wody przez gotowanie w organicznym rozpuszczalniku. Azeotropowe suszenie może być ewentualnie dokonane bezpośrednio przed traktowaniem środkami powodującymi tworzenie halogenków kwasowych.

Według wynalazku tak otrzymane halogenki kwasów jednokarboksylowych kondensuje się w stosunku molowym 2:1 z aromatycznymi dwuaminami. Korzystnie stosuje się dwuaminy szeregu benzenowego, zwłaszcza 1,4-dwuaminobenzenu o wzorze 5, w którym X_2 i X_3 oznaczają atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową lub alkoksylową lub trójfluorometylową. Jako szczególnie korzystną dwuaminę arylenową stosuje się w sposobie według wynalazku 1,4-dwuamino-2,5-dwumetylobenzen lub 1,4-dwuamino-2,5-dwualkoksybenzen. Również używa się bardzo dobre barwniki z aminami szeregu dwufenylowego, zwłaszcza z takim o wzorze 6, w którym Y_1 oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową lub alkoksylową. Jako przykłady można wymienić następujące aminy: 1,4-dwuaminobenzen, 1,3-dwuaminobenzen, 1,3-dwuamino-4-metylobenzen, 1,3-dwuamino-4,6-dwuchlorobenzen, 1,3-dwuamino-4-chlorobenzen, 1,3-dwuamino-2,5-dwuchlorobenzen, 1,4-dwuamino-2-chlorobenzen, 1,4-dwuamino-2-bromobenzen, 1,4-dwuamino-2,5-dwuchlorobenzen, 1,4-dwuamino-2-metylobenzen, 1,4-dwuamino-2,5-dwumetylobenzen, 1,4-dwuamino-2-metoksybenzen, 1,4-dwuamino-2,5-dwumetoksybenzen, 1,4-dwuamino-2,5-dwuetoksybenzen, 1,3-dwu-

amino-4,6-dwumetylobenzen, 1,3-dwuamino-2,6-dwumetylobenzen, 2-chloro-5-metylo-1,4-fenylenodwuamina, 2-chloro-5-metoksy-1,4-fenylenodwuamina, 2-metylo-5-metoksy-1,4-fenylenodwuamina, 4,4'-dwuaminodwufenyl, 3,3'-dwuchloro-4,4'-dwuaminodwufenyl, 3,3'-dwumetylo-4,4'-dwuaminodwufenyl, 3,3'-dwumetoksy-4,4'-dwuaminodwufenyl, 1,4-dwuamino-2-trójfluorometylobenzen, 3,3',5,5'-czterochloro-4,4'-dwuaminodwufenyl, 2,2',5,5'-czterochloro-4,4'-dwuaminodwufenyl, 3,3'-dwuchloro-5,5'-dwumetylo-4,4'-dwuaminodwufenyl, 4,4'-dwuaminodwufenyloketon, 2,8-dwuaminochryzen, 4,11-dwuaminofluoranten, 2,6- lub 1,5-dwuaminonaftalen, dwuaminobenzotiazole, jak 2-(4'-aminofenilo)-6-aminobenzotiazol.

Kondensację pomiędzy halogenkami kwasowymi wymienionego rodzaju i aminami prowadzi się korzystnie w bezwodnym środowisku. W tych warunkach następuje ona na ogół nieoczekiwanie łatwo, już w temperaturach, które leżą w zakresie wrzenia zwykłych rozpuszczalników organicznych, jak toluen, monochlorobenzen, dwuchlorobenzen, trójtlenobenzen, nitrobenzen i tym podobne. W celu przyspieszenia reakcji zaleca się na ogół stosować środek wiążący kwas jak bezwodny octan sodu lub pirydyna. Otrzymane barwniki są częściowo krystaliczne a częściowo bezpostaciowe i otrzymuje się je przeważnie z bardzo dobrą wydajnością w stanie czystym. Jest celowe od razu wydzielać otrzymane z kwasów karboksylowych chlorki kwasowe. W niektórych przypadkach można zrezygnować bez szkody z wydzielania chlorków kwasowych a kondensacja może następować bezpośrednio po wytworzeniu chlorku kwasowego.

Nowe barwniki stanowią cenne pigmenty, które mogą być używane do rozmaitych zastosowań, na przykład w postaci doskonale rozdrobnionej do barwienia jedwabiu sztucznego i wiskozy lub eterów i estrów celulozy lub do superpoliamidów względnie superpolimetanów lub poliestrów w masie przedniej, jak też do wytwarzania zabarwionych lakierów lub substancji tworzących lakiery, roztworów i produktów z acetylcelulozy nitrocelulozy, żywic naturalnych lub syntetycznych jak żywice polimeryzacyjne lub kondensacyjne na przykład aminoplasty, żywice alkidowe, fenolowe poliolefiny, jak polistyren, polichlorek winylu, polietylen, polipropylen, poliakrylonitryl, guma, kazeina, silikony i żywice silikonowe. Ponadto dają się one stosować z powodzeniem przy wytwarzaniu kredek, preparatów kosmetycznych lub płyt laminowanych.

W porównaniu do niemieckiego opisu patentowego nr 921.223 opisującego porównywalne pigmenty dwuazowe, odznaczają się barwniki otrzymane według wynalazku lepszą odpornością na światło.

W następujących przykładach części oznaczają części wagowe, o ile nie podano inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe a temperatury są podane w stopniach Celsjusza. Przykład I. 18,2 części barwnika azowego, otrzymanego ze zdwuazowego estru metylowego kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego i kwasu 2,3-hydroksynaftoesowego, zawieszają się w 100 częściach o-dwuchlorobenzenu.

Do mieszaniny daje się 7 części chlorku tionylu i 0,2 części dwumetyloformamidu i ogrzewa się w ciągu 2 godzin podczas mieszania w temperaturze 110—120°. Wytrącony związek jednolicie krystaliczny odsącza się na zimno i przemywa się małą ilością o-dwuchlorobenzenu i benzenu. Suszy się pod próżnią w temperaturze 50—60° i otrzymuje się 17 części barwnika azowego w postaci chlorku kwasowego o wzorze 7.

16 części tak otrzymanego chlorku kwasowego miesza się z 900 częściami o-dwuchlorobenzenu i zadaje się w temperaturze 30° gorącym roztworem 2,7 części 2,5 dwumetylo-1,4-fenilenodwuaminy w 300 częściach o-dwuchlorobenzenu. Całość ogrzewa się podczas mieszania do temperatury 140° i kondensuje się w ciągu 14 godzin w temperaturze 140—145°. Mieszaninę reakcyjną odsącza się na gorąco, przemywa się gorącym o-dwuchlorobenzem, a następnie metanolem a potem wodą. Po

wysuszeniu w próżni w temperaturze 95—100° uzyskuje się 15,3 części czerwonego pigmentu w postaci miękkoziarnistego proszku, który barwi lakiery na brylantowe odcienie czerwone o doskonałej odporności na migrację, ponowne lakierowanie i światło. Barwnik pigmentowy posiada strukturę przedstawioną wzorem 8.

W następującej tablicy opisane są inne pochodne amidów kwasowych barwników azowych, które otrzymuje się, jeżeli według podanych danych dwie cząsteczki barwnika azowego (względnie barwnika azowego w postaci chlorku kwasu karboksylowego) otrzymanego ze składnika czynnego wymienionego w kolumnie I i składnik bierny podany w kolumnie II kondensuje się z jednym molem dwuaminy wymienionej w kolumnie III. W kolumnie IV wykazano odcień barwy folii polichlorowinylowej zabarwionej pigmentem.

	I	II	III	IV
1	ester metylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzenoesowego	kwas 2,3-hydroksynaftoesowy	2,5-dwuchloro-1,4-fenyleno-dwuamina	czerwony
2	"	"	2-chloro-1,4-fenilenodwuamina	"
3	"	"	2-metoksy-5-metylo-1,4-fenilenodwuamina	"
4	"	"	2-metoksy-5-chloro-1,4-fenilenodwuamina	"
5	"	"	2-metylo-5-chloro-1,4-fenilenodwuamina	szkarłatny
6	"	"	2-trójfluorometylo-1,4-fenilenodwuamina	"
7	"	"	benzydina	czerwony
8	"	"	2,5-dwumetoksy-1,4-fenilenodwuamina	bordowy
9	"	"	2,5-dwuetoksy-1,4-fenilenodwuamina	"
10	"	"	1,4-fenilenodwuamina	"
11	"	"	2,5-dwumetoksy-1,4-fenilenodwuamina	bordowy
12	"	kwas 6-metoksy-2,3-hydroksynaftoesowy	"	niebiesko-czerwony
13	ester etylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzenoesowego	kwas 6-bromo-2,3-hydroksynaftoesowy	"	czerwony
14	ester fenylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzenoesowego	kwas 2,3-hydroksynaftoesowy	2,5-dwumetylo-1,4-fenilenodwuamina	"
15	ester 4'-chloro-fenylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzenoesowego	"	"	"
16	ester izopropylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzenoesowego	"	"	"
17	ester dwumetylowy kwasu 2-amino-tereftalowego	"	2,5-dwumetylo-1,4-fenilenodwuamina	"
18	ester dwuetylowy kwasu 2-aminotereftalowego	"	benzydina	czerwony
19	ester fenylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzenoesowego	"	2,5-dwuchloro-1,4-fenilenodwuamina	"

	I	II	III	IV
20	"	"	2,5-dwumetoksy-1,4-fenylenodwuamina	niebieska-wo-czerwony
21	"	"	2,5-dwuetoksy-1,4-fenylenodwuamina	"
22	"	"	2-metoksy-5-chloro-1,4-fenylenodwuamina	czerwony
23	"	"	2-metoksy-5-metylo-1,4-fenylenodwuamina	"
24	ester 4'-chlorofenylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego	"	"	"
25	"	"	2,5-dwumetoksy-1,4-fenylenodwuamina	niebieska-wo-czerwony
26	ester 4'-chlorofenylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego	kwas 2,3-hydroksy- naf- toesowy	2-metoksy-5-chloro-1,4-fenylenodwuamina	czerwony
27	ester 2'-chlorofenylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego	"	2,5-dwumetylo-1,4-fenylenodwuamina	bordowy
28	"	"	2-metoksy-5-metylo-1,4-fenylenodwuamina	niebieska-wo-czerwony
29	"	"	4,4'-dwuaminodwu-fenyl	czerwony
30	ester 2',4',5'-trójchloro-fenylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego	"	2,5-dwumetoksy-1,4-fenylenodwuamina	"
31	ester etylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzo- esowego	"	2-metoksy-5-chloro-1,4-fenylenodwuamina	"
32	ester 2'-metylofenylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego	"	2,5-dwumetylo-1,4-fenylenodwuamina	bordowy
33	"	"	2,5-dwuetoksy-1,4-fenylenodwuamina	brązowy
34	"	"	2,5-dwumetoksy-1,4-fenylenodwuamina	bordowy
35	ester 4'-metylofenylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego	"	2,5-dwumetylo-1,4-fenylenodwuamina	czerwony
36	"	"	2,5-dwumetoksy-1,4-fenylenodwuamina	niebieska-wo-czerwony
37	"	"	2-metoksy-5-chloro-1,4-fenylenodwuamina	czerwony
38	ester 4'-fenylofenylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego	"	"	"
39	"	"	2,5-dwumetoksy-1,4-fenylenodwuamina	niebieska-wo-czerwony
40	ester 4'-metoksyfenylowy kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego	"	2,5-dwuetoksy-1,4-fenylenodwuamina	brązowy
41	"	"	2,5-dwumetoksy-1,4-fenylenodwuamina	niebieska-wo-czerwony
42	ester 4'-chlorofenylowy kwasu 4-amino-3-metylobenzoowego	"	2,5-dwumetylo-1,4-fenylenodwuamina	brązowy
43	"	"	2,5-dwumetoksy-1,4-fenylenodwuamina	"

	I	II	III	IV
44	„	„	2-chloro-1,4-fenyleno- -dzuamina	„
45	ester 4'-metylofenylowy kwasu 4-amino-3-me- tylobenzoesowego	„	2,5-dwumetylo-1,4- -fenylenodzuamina	bordowy
46	„	„	2-metoksy-5-chloro- -1,4-fenylenodzuamina	brązowy
47	ester metylowy kwasu 4-amino-3-metylo- benzoesowego	„	„	czerwony
48	„	„	2,5-dwumetylo-1,4- -fenylenodzuamina	„
49	ester dwumetylowy	„	3,3'-dwuchloro-4,4'- -dzuaminodwufenyl	„
50	ester fenylowy kwasu 4-metylo-3-amino- benzoesowego	„	2-metylo-1,4-feny- lenodzuamina	„
51	„	kwas 6-metoksy- 2,3-hydrokso- naftoesowy	2,5-dwumetylo-1,4- -fenylenodzuamina	rubinowy
52	„	„	2,5-dwumetoksy-1,4- -fenylenodzuamina	czerwono- fioletowy
53	ester metylowy kwasu 4-metylo-3-amino- benzoesowego	„	2,5-dwumetylo-1,4- -fenylenodzuamina	niebieska- wo-czer- wony
54	„	„	2-chloro-1,4-fenyleno- dzuamina	„
55	ester cykloheksylowy kwasu 4-metylo-3- -aminobenzoesowego	kwas 2,3-hydro- ksynaftoesowy	2,5-dwumetylo-1,4- -fenylenodzuamina	czerwony
56	ester benzylowy kwasu 4-metylo-3-amino- benzoesowego	„	„	„
57	ester 4'-chloro-2'- -metylofenylowy kwasu 4-metylo-3-amino- -benzoesowego	„	„	„

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych pigmentów disa-
zowych o wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupę
benzenową, R₂ oznacza grupę arylenową, X oznacza
grupę alkilową lub grupę estrową kwasu karbo-
ksylowego, Y oznacza grupę estrową kwasu kar-
boksylowego stojącą w położeniu meta- lub para-
do grupy azowej a Z oznacza atom wodoru, chlo-
rowca lub grupę alkoksylową, **znamienny tym**, że
halogenek kwasowy o wzorze 2, w którym R₁, X
i Y mają wyżej podane znaczenie, a Halogen ozna-
cza atom chlorowca, kondensuje się z dwuaminą
arylenową w stosunku molowym 2:1.

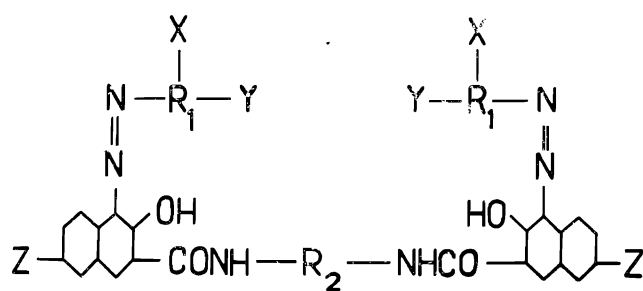
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako halogenek kwasowy stosuje się chlorek kwa-
sowy o wzorze 9, w którym R oznacza grupę alki-

lową, cykloalkilową, aralkilową lub arylową, X₁
oznacza grupę metylową, karboalkoksylową, kar-
bofenoksylową, a Z ma znaczenie podane w za-
strz. 1.

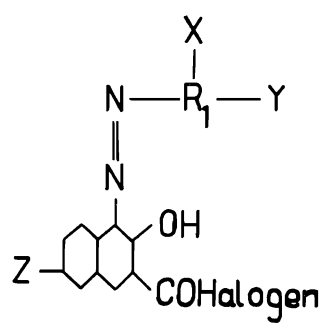
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że
jako dwuaminę arylenową stosuje się dwuaminę o
wzorze 5, w którym X₂ i X₃ oznaczają atom wo-
doru lub chlorowca, grupę alkilową lub alkoksyl-
ową lub grupę trójfluorometylową.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że
jako dwuaminę arylenową stosuje się 1,4-dwuami-
no-2,5-dwumetylobenzen lub 1,4-dwuamino-2,5-
-dwualkoksybenzeny.

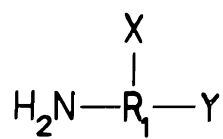
5. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**,
że jako dwuaminę arylenową stosuje się dwuaminę
o wzorze 6, w którym Y₁ oznacza atom wodoru lub
chlorowca, grupę alkilową lub alkoksylową.



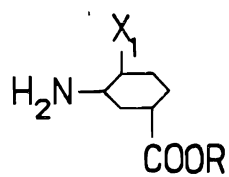
Wzór 1



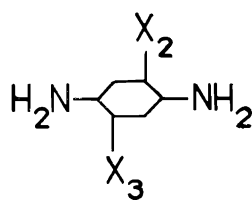
Wzór 2



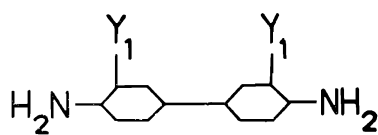
Wzór 3



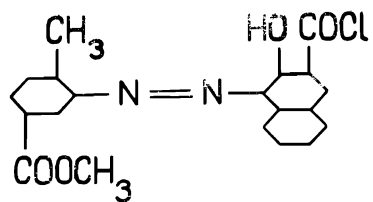
Wzór 4



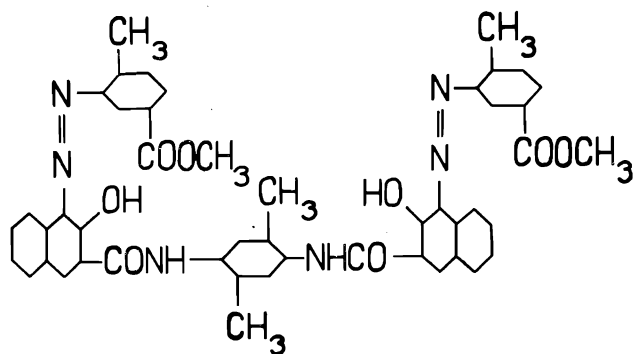
Wzór 5



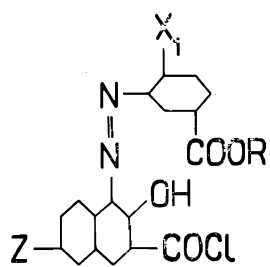
Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8



Wzór 9