

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

69896

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Kl. 22a,29/10

Zgłoszono: 23.XI.1967 (P 123 704)

Pierwszeństwo: 25.XI.1966 (Szwajcaria)

MKP C09b 29/10

Zgłoszenie ogłoszono: 30.11.1972

Opis patentowy opublikowano: 15.II.1974

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy A.G. Bazylea (Szwajcaria)

## Sposób wytwarzania nowych, monoazowych barwników pigmentowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych, monoazowych barwników pigmentowych o wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru lub chlorowca albo grupę alkoksylową, Y<sub>1</sub> i Y<sub>2</sub> oznaczają atomy wodoru lub korzystnie atomy chlorowca, grupy alkilowe, alkoksylowe lub trójfluorometylowe, R oznacza ewentualnie podstawioną grupę benzenową, jeśli co najmniej jeden z podstawników Y<sub>1</sub> i Y<sub>2</sub> oznacza atom chloru, grupę alkilową, alkoksylową lub trójfluorometylową albo w przypadku gdy zarówno Y<sub>1</sub> jak i Y<sub>2</sub> oznaczają atomy wodoru, R oznacza grupę trójchlorofenylową lub grupę o wzorze 2, w którym X<sub>1</sub> oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową, nitrową, estrową kwasu karboksylowego, trójfluorometylową, lub ewentualnie podstawioną grupę fenoksylową, X<sub>2</sub> oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę nitrową, trójfluorometylową lub karbonamidową, X<sub>3</sub> oznacza atom wodoru lub bromu, grupę trójfluorometylową, karbonamidową, nitrową lub karbalkoksylową, przy czym w przypadku gdy X<sub>3</sub> oznacza atom wodoru to X<sub>1</sub> oznacza inną grupę niż atom chloru, a w przypadku gdy X<sub>1</sub> oznacza grupę nitrową to X<sub>2</sub> oznacza inną grupę niż atom chloru.

Ponieważ nowe barwniki wytworzone sposobem według wynalazku są pigmentami, zatem grupy nadające rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza kwaśne grupy jak sulfonowe lub karboksylowe, nie występują w cząsteczce.

2

Sposób wytwarzania nowych barwników o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, polega według wynalazku na tym, że chlorek kwasowy o wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie kondensuje się z monoaminą o wzorze 4, w którym Y<sub>1</sub> i Y<sub>2</sub> mają wyżej podane znaczenie, albo zdwuazowany aminobenzen o wzorze H<sub>2</sub>NR sprzęga się z naftolem o wzorze 5, w którym X, Y<sub>1</sub> i Y<sub>2</sub> mają wyżej podane znaczenie.

Uzyskuje się szczególnie wartościowe barwniki, jeśli chlorek kwasowy o wzorze 6 kondensuje się z aminą o wzorze 4, przy czym X ma podane już znaczenie, Z<sub>1</sub> oznacza atom chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową, ewentualnie podstawioną grupę fenoksylową, trójfluorometylową, estrową kwasu karboksylowego lub grupę nitrową, Z<sub>2</sub> oznacza atom wodoru lub grupę trójfluorometylową, Z<sub>3</sub> oznacza atom wodoru, grupę trójfluorometylową lub estrową kwasu karboksylowego, przy czym co najmniej jeden z podstawników Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> lub Z<sub>3</sub> musi stanowić grupę trójfluorometylową lub estrową kwasu karboksylowego.

Kwasy karboksylowe, stanowiące związki macierzyste halogenków kwasowych otrzymuje się przez sprzęganie związku dwuazowego aminobenzenu o wzorze H<sub>2</sub>N—R lub o wzorze 7 z kwasem 2,3-hydroksynaftoesowym o wzorze 8, w których to wzorach X, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> i R mają wyżej podane znaczenie.

Jako przykłady aminobenzenów o wzorze  $H_2N-R$  można wymienić następujące związki:

2,3,4-chloroanilina,  
3,4-dwuchloroanilina,  
2,3-dwuchloroanilina,  
2,4-dwuchloroanilina,  
2,5-dwuchloroanilina,  
2,6-dwuchloroanilina,  
2,4,5-trójkloroanilina,  
2,4,6-trójkloroanilina,  
2,3,4-bromoanilina,  
2,4-dwubromoanilina,  
2,5-dwubromoanilina,  
2-metylo-5-chloroanilina,  
2-metylo-4-chloroanilina,  
2-metylo-3-chloroanilina,  
2-chloro-5-trójklorometyloanilina,  
2,3,4-nitroanilina,  
4-chloro-2-nitroanilina,  
2-chloro-4-nitroanilina,  
4-metylo-3-nitroanilina,  
2,4-dwumetylo-3-nitroanilina,  
2-metylo-5-nitroanilina,  
2-metylo-4-metoksyanilina,  
3-chloro-4-metoksyanilina,  
2-metoksy-5-nitroanilina,  
2-metoksy-5-chloroanilina,  
2-metoksy-5-trójklorometyloanilina,  
2-amino-4-trójklorometylo-4'-chlorodwufenylo-  
eter,  
2-nitro-4-etoksyanilina,  
2-amino-4-chloro-dwufenyloeter,  
2-amino-2'-dwuchlorodwufenyloeter,  
ester metylowy kwasu 1-amino-2-karboksylowego,  
ester metylowy kwasu 1-amino-2-chloro-5-karbo-  
ksylowego,  
ester metylowy kwasu 2-amino-5-nitrobenzoeso-  
wego,  
fluorek 4-amino-3-nitrobenzylidynu,  
fluorek 2-amino-5-nitrobenzylidynu,  
ester metylowy kwasu 1-amino-2-metylobenzeno-  
-5-karboksylowego,  
metyloamid kwasu 1-amino-2-chlorobenzeno-5-kar-  
boksylowego,  
2-amino-4-trójklorometylo-dwufenyloeter,  
amid kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego,  
amid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego,  
amid kwasu 2,4-dwuchloro-5-aminobenzoowego,  
amid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoowego.  
Przykładami amin o wzorze 7 są następujące  
aminy:  
4-chloroanilina,  
2- i 4-bromoanilina,  
2,4-dwubromoanilina,  
2,5-dwubromoanilina,  
2-metylo-4-chloroanilina,  
2-chloro-5-trójklorometyloanilina,  
2- i 4-nitroanilina,  
2-chloro-4-nitroanilina,  
2-metylo-5-nitroanilina,  
2-metylo-4-nitroanilina,  
2-metoksyanilina,  
2-metoksy-5-nitroanilina,  
2-metoksy-5-trójklorometyloanilina,

eter 2-amino-4-trójklorometylo-4'-chlorodwufeny-  
lowy,  
1-amino-2-karboksylan metylu,  
1-amino-2-chloro-5-karboksylan metylu,  
2-amino-5-nitrokarboksylan metylu,  
1-amino-2-metylobenzeno-5-karboksylan metylu,  
amid kwasu 3-metylo-4-aminobenzoowego,  
amid kwasu 4-metoksy-3-aminobenzoowego,  
amid kwasu 2,4-dwuchloro-5-aminobenzoowego,  
amid kwasu 4-chloro-3-aminobenzoowego,  
amid kwasu 4-metylo-3-aminobenzoowego,  
fluorek 2-amino-5-nitrobenzylidynu,  
fluorek 4-amino-3-nitrobenzylidynu.

Otrzymane barwniki azowe w postaci kwasu  
traktuje się środkami zdolnymi do przeprowadze-  
nia kwasu karboksylowego w jego halogenki na  
przykład chlorki lub bromki, a więc traktuje się  
zwłaszcza halogenkami fosforowymi, jak pięcio-  
bromek fosforu lub pięciochlorek fosforu lub trój-  
chlorek fosforu, bądź tlenohalogenkami fosforu, a  
korzystnie chlorkiem tionylu.

Reakcję z takimi środkami halogenującymi kwa-  
sy prowadzi się korzystnie w obojętnym rozpusz-  
czalniku organicznym jak dwumetyloformamid,  
chlorobenzeny, na przykład mono- lub dwuchloro-  
benzen, toluen, ksylen lub nitrobenzen, zaś przy  
tych pięciu ostatnich ewentualnie z dodatkiem  
dwumetyloformamidu. Przy wytwarzaniu halogen-  
ków kwasowych z reguły jest korzystnie związki  
azowe otrzymane w wodnym środowisku nasam-  
przód wysuszyć lub uwolnić azeotropowo od wo-  
dy przez gotowanie w organicznym rozpuszczal-  
niku. Takie suszenie azeotropowe można przed-  
siębrać ewentualnie bezpośrednio przez traktowa-  
nie środkami halogenującymi kwasy.

Otrzymane barwniki azowe w postaci chlorków  
kwasowych kondensuje się korzystnie z monoami-  
nami o wzorze 4.

Jako przykłady takich amin można wymienić  
następujące związki:

4-aminofenylomocznik,  
4-amino-2,5-dwumetylofenylomocznik,  
4-amino-2,5-dwuchlorofenylomocznik,  
4-amino-2-metylofenylomocznik,  
4-amino-2-chlorofenylomocznik,  
4-amino-2-metoksyfenylomocznik,  
4-amino-2-chloro-5-metoksyfenylomocznik,  
4-amino-2-metylo-5-chlorofenylomocznik,  
4-amino-2-chloro-5-metylofenylomocznik,  
4-amino-2,5-dwumetoksyfenylomocznik,  
4-amino-2-bromofenylomocznik,  
4-amino-2-metoksy-5-chlorofenylomocznik.

Kondensacja pomiędzy halogenkami kwasowymi  
wymienionego rodzaju i aminami zachodzi korzy-  
stnie w bezwodnym środowisku. W takich warun-  
kach kondensacja zachodzi na ogół nieoczekiwa-  
nie łatwo już w temperaturach znajdujących się  
w zakresie temperatur wrzenia zwykłych rozpusz-  
czalników organicznych jak toluen, monochloro-  
benzen, dwuchlorobenzen, trójklorobenzen, nitro-  
benzen i tym podobne. W celu przyspieszenia re-  
akcji zaleca się na ogół stosować środek wiążący  
kwas, jak bezwodny octan sodowy lub pirydyna.  
Otrzymane barwniki są częściowo krystaliczne, a  
często bezpostaciowe i otrzymuje się je w więk-

szości wypadków z bardzo dobrą wydajnością i w czystym stanie. Korzystnie jest najpierw wyodrębnić chlorki kwasowe otrzymane z kwasów karboksylowych. W niektórych przypadkach zaś można bez szkody zrezygnować z wyodrębniania chlorku kwasowego i prowadzić kondensację bezpośrednio po wytworzeniu chlorku kwasu karboksylowego.

Według drugiej drogi sposobem według wynalazku uzyskuje się nowe barwniki, jeśli zdzuwazowany aminobenzen o wzorze  $H_2N-R$  lub o wzorze 7 sprzęga się z naftolem o wzorze 5. Sprzęganie zachodzi przez dodanie wodno-alkalicznego roztworu składnika sprzęgania do kwaśnego roztworu soli dwuazoniowej. Ilość wodorotlenku alkalicznego stosowana do roztworu składnika sprzęgania tak jest wyliczona, aby wystarczyła do zubożenia kwasów mineralnych uwalnianych przy sprzęganiu z solą dwuazoniową.

Sprzęganie prowadzi się korzystnie przy odczynie o wartości  $pH = 4-6$ . Wartość  $pH$  ustala się korzystnie przez dodanie buforu. Jako buforu brane są pod uwagę na przykład sole, zwłaszcza sole alkaliczne kwasu mrówkowego, fosforowego lub szczególnie octowego. Alkaliczny roztwór składnika sprzęgania zawiera korzystnie środek zwilżający, dyspergujący lub emulgujący, przykładowo sulfonian aralkilowy, jak benzeno-sulfonian dodecylowy lub sól sodowa kwasu 1,1'-naftylometanosulfonowego, produkty polikondensacji tlenków alkenowych, jak produkt reakcji tlenku etylenu z p-III rzęd.-oktylofenolem, poza tym ester alkilowy sulfonowanego oleju rycynowego, przykładowo sulforycynooleinian n-butyłowy. Zawiesina składnika sprzęgania może zawierać również korzystnie koloidy ochronne przykładowo metylocelulozę lub mniejsze ilości obojętnego rozpuszczalnika organicznego trudno lub wcale nierozpuszczalnego w wodzie, przykładowo aromatyczne węglowodory, ewentualnie chlorowcowane lub nitrowane, jak benzen, toluen, ksylen, chlorobenzen, dwuchlorobenzeny lub nitrobenzen, jak też alifatyczne chlorowcowe węglowodory, jak na przykład czterochlorowęgłowodór lub tróchloroetylen, poza tym organiczny rozpuszczalnik mieszający się z wodą jak aceton, metyloetyloketon, metanol, etanol lub izopropanol.

Można również sprzęganie prowadzić w taki sposób, że kwaśny roztwór soli dwuazoniowej łączy się w sposób ciągły w dyszy mieszającej z alkalicznym roztworem składnika sprzęgania, przy czym następuje natychmiastowe sprzęganie obu składników. Powstającą zawiesinę barwnika usuwa się szybko z dyszy a barwnik oddziela przez sączenie.

Sprzęganie korzystnie prowadzi się na gorąco zwłaszcza w temperaturze  $80-180^{\circ}C$ , w środowisku kwaśnym i przebiega ono na ogół bardzo szybko i całkowicie. Jeśli stosuje się rozpuszczalnik obojętny, to jest korzystne dodawanie kwasu, przykładowo chlorowodorowego, kwasu siarkowego, mrówkowego lub octowego. Otrzymane pigmenty dzięki ich nierozpuszczalności wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej przez odsączenie. Następnie obróbka organicznymi rozpuszczalnikami, jak

to jest potrzebne przy pigmentach otrzymywanych na drodze sprzęgania w wodzie, jest w większości przypadków niepotrzebna.

Nowe barwniki stanowią wartościowe pigmenty, które mogą być używane do najrozmaitszych zastosowań pigmentów, np. w doskonale rozdrobnionej postaci do barwienia jedwabiu sztucznego i wiskozy lub eterów albo estrów celulozy lub superpoliamidów względnie superpoliuretanów albo poliestrów w masie przędnej, jak też do wytwarzania zabarwionych lakierów, lub lakierów malarskich, roztworów lub produktów z acetylocelulozy, nitrocelulozy, żywic naturalnych lub sztucznych jak żywice polimeryzacyjne lub kondensacyjne, na przykład aminoplasty, żywice alkidowe, fenoplasty, poliolefiny, jak polistyren, polichlorek winylu, polietylen, polipropylen, poliakrylonitryl, guma, kazeina, silikony i żywice silikonowe. Ponadto nadają się z korzyścią do wytwarzania krekdek, preparatów kosmetycznych lub płyt laminowanych.

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.** 47,5 części barwnika otrzymanego przez sprzęganie, zdzuwazowanej w lodowatym kwasie octowym, kwasie solnym i azotynie sodowym, 2,4,5-tróchloroaniliny z kwasem 2,3-hydroksynaftoesowym, mieszając ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze  $135-145^{\circ}C$  w mieszaninie z 650 częściami o-dwuchlorobenzenu, 20 częściami chlorku tionyłu i 2 częściami dwumetyloformamidu, przy czym całość przechodzi do roztworu. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej, wyodrębnia się na drodze odsączenia jednorodnie krystaliczny chlorek kwasu karboksylowego barwnika, przemywa 400 częściami benzenu, a następnie 200 częściami eteru naftowego. Po wysuszeniu w temperaturze  $50-60^{\circ}$  pod próżnią otrzymuje się 39 części chlorku kwasowego barwnika w postaci krystalicznego proszku o barwie czerwonej.

6,3 części tego chlorku miesza się w 70 częściach o-dwuchlorobenzenu i podgrzewa do temperatury  $80-85^{\circ}$ , po czym dodaje się gorący roztwór 2,8 części 4-amino-2,5-dwumetylofenylomocznika w 550 częściach o-dwuchlorobenzenu i ogrzewa całość w ciągu 12 godzin w temperaturze  $140-145^{\circ}$ . Następnie odsącza się na gorąco drobnokrystaliczny, trudno rozpuszczalny pigment i płucze gorącym o-dwuchlorobenzenem aż do otrzymania klarownego, po czym przemywa metanolem i wreszcie gorącą wodą. Po wysuszeniu w temperaturze  $80-85^{\circ}$  pod próżnią otrzymuje się 6,9 części miękkiego proszku, praktycznie nierozpuszczalnego w znanych rozpuszczalnikach, który barwi folię polichlorowinyłową jak też lakiery na brązowe odcienie doskonale odporne na światło, migrowanie i powlekanie. Pigment odpowiada wzorowi 9.

W podanej niżej tablicy wyszczególniono inne, analogiczne monoazowe pigmenty, które otrzymuje się jeśli sprzęga się sposobem opisanym w przykładzie I 1 mol związku dwuazowego aminy podanej w kolumnie I tablicy z 1 molem składnika

mocznika w mieszaninie 150 części monoeteru etylowego glikolu etylenowego i 10 części 30% ługu sodowego. Roztwór ten dodaje się do 1 części produktu kondensacji 8 moli tlenku etylenu i 1 mola p-III-rzęd.-aktylofenolu, a następnie energicznie mieszając wytrąca się naftol 30%-owym kwasem octowym przy odczynie o wartości pH = 4,5—5. Sprzęganie prowadzi się przez dodanie wyżej opisanego roztworu zdwuazowanej aminy utrzymując za pomocą dodawania roztworu sody odczyn o wartości pH = 5—6 w temperaturze 20—30°. W celu zakończenia sprzęgania całość miesza się w ciągu 2 godzin w tej samej temperaturze, a powstającą zawiesinę pigmentu zakwasza się wobec wskaźnika Kongo dodatkiem kwasu solnego i odsacza. Osad przemywa się gorącą wodą aż do chwili nieobecności jonów chlorowych w przesączu. Po wysuszeniu w temperaturze 80—90° pod próżnią otrzymuje się z dobrą wydajnością czerwony barwnik pigmentowy o wzorze 10. Jest on trudno rozpuszczalny lub wcale w zwykłych rozpuszczalnikach i barwi folię z polichlorku winylu i lakiery na pomarańczowe odcienie o dobrej odporności na migrację, ponowne lakierowanie i światło.

Przykład barwienia. 65 części stabilizowanego polichlorku winylu 35 części ftalanu dwuaktylowego i 0,2 części barwnika otrzymanego według przykładu I miesza się razem i uplastycznia się na dwuwalcowym kalandrze w ciągu 7 minut w temperaturze 140°. Otrzymuje się folię zabarwioną na czysty brązowy odcień o bardzo dobrej odporności na światło i migrację.

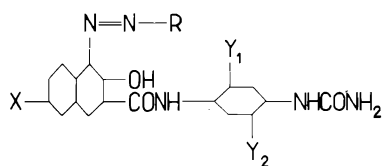
#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych, monoazowych barwników pigmentowych o wzorze 1, w którym

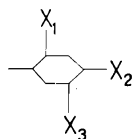
X oznacza atom wodoru lub chlorowca lub grupę alkoksylową, Y<sub>1</sub> i Y<sub>2</sub> oznaczają atomy wodoru lub korzystnie atomy chlorowca, grupy alkilowe, alkoksylowe lub trójfluorometylowe, R oznacza ewentualnie podstawioną grupę benzenową, jeśli co najmniej jeden z podstawników Y<sub>1</sub> i Y<sub>2</sub> oznacza atom chloru, grupę alkilową, alkoksylową lub trójfluorometylową albo w przypadku, gdy zarówno Y<sub>1</sub> jak i Y<sub>2</sub> oznaczają atomy wodoru, R oznacza grupę chlorofenylową lub grupę o wzorze 2, w którym X<sub>1</sub> oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkilową, alkoksylową, nitrową, estrową kwasu karboksylowego, trójfluorometylową lub fenoksylową grupę ewentualnie podstawioną, X<sub>2</sub> oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę nitrową, trójfluorometylową lub karbonamidową, X<sub>3</sub> oznacza atom wodoru lub bromu, grupę trójfluorometylową, karbonamidową, nitrową lub karbalkoksylową, przy czym w przypadku gdy X<sub>3</sub> oznacza atom wodoru, to X<sub>1</sub> oznacza inną grupę niż atom chloru, a w przypadku gdy X<sub>1</sub> oznacza grupę nitrową, to X<sub>2</sub> oznacza inną grupę niż atom chloru, **znamienny tym**, że halogenek kwasu karboksylowego o wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie, kondensuje się z monoaminą o wzorze 4, w którym Y<sub>1</sub> i Y<sub>2</sub> mają wyżej podane znaczenie, albo zdwuazowany aminobenzen o wzorze H<sub>2</sub>NR sprzęga się z naftolem o wzorze 5, w którym X, Y<sub>1</sub> i Y<sub>2</sub> mają wyżej podane znaczenie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się chlorek kwasu karboksylowego o wzorze 6, w którym Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> i Z<sub>3</sub> oznaczają atomy chloru, a X ma znaczenie podane w zastrz. 1.

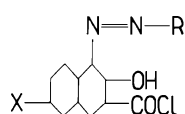
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako substrat stosuje się monoaminę o wzorze 13.



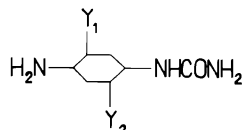
Wzór 1



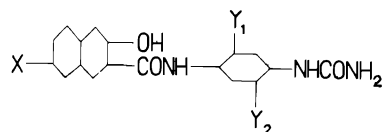
Wzór 2



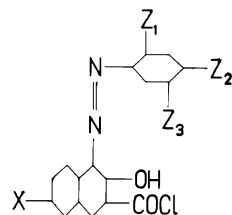
Wzór 3



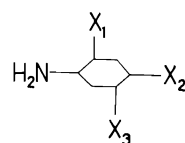
Wzór 4



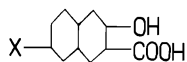
Wzór 5



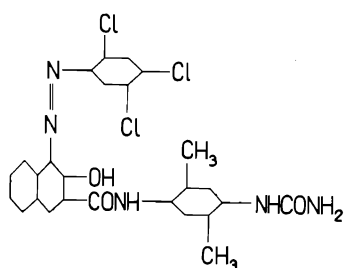
Wzór 6



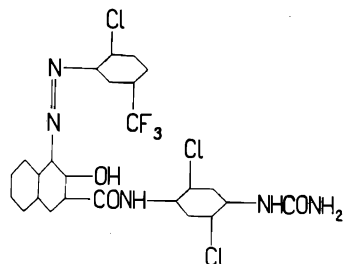
Wzór 7



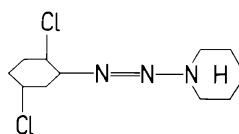
Wzór 8



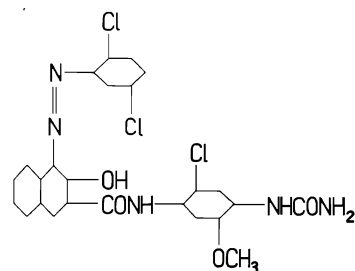
Wzór 9



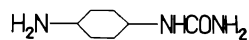
Wzór 10



Wzór 11



Wzór 12



Wzór 13