

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

72 674

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 22a,29/36

Zgłoszono: 23.02.1970 (P. 138 942)

Pierwszeństwo: _____

MKP C09b 29/36

Zgłoszenie ogłoszono: 30.12.1972

Opis patentowy opublikowano: 25.11.1974

Twórca wynalazku: Lech Wojciechowski

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

Sposób wytwarzania nowych azowych pigmentów organicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych azowych pigmentów organicznych o ogólnym wzorze 1, w którym X i Y, oznaczają grupy hydroksylowe lub alkoksylowe, a Ar oznacza podstawnik aromatyczny pochodny benzenu, azobenzenu, dwufenylu lub naftalenu, zawierający 1–4 grup takich, jak alkilowe, alkoksylowe, nitrowe, cyjanowe, acylo- lub aroiloaminowe, atomy chlorowców itp.

Sposobem według wynalazku poddaje się 2,3-dwuhydroksy(lub -dwualkoksy)-5(lub -6)-aminochinoksalinę reakcji dwuazowania, a następnie redukuje otrzymaną pochodną dwuazową kwaśnym siarczynem sodowym lub chlorkiem cynawym, po czym uzyskaną w ten sposób pochodną hydrazynową kondensuje się z dwuketenem albo z estrem etylowym kwasu acetylooctowego, otrzymując pochodną pirazolonową o wzorze ogólnym 2, w którym X posiada wyżej podane znaczenie, a Y oznacza grupę hydroksylową. Otrzymany związek o wzorze 2 poddaje się następnie w środowisku wodnym o pH 5–10 reakcji sprzęgania ze zdwuazowaną aminą aromatyczną pochodną benzenu, azobenzenu, dwufenylu lub naftalenu, zawierającą 1–4 podstawników takich, jak grupy alkilowe, alkoksylowe, cyjanowe, nitrowe, acylo- lub aroiloaminowe, atomy chlorowców itp. Uzyskany w ten sposób barwnik o wzorze 1, w którym X ma wyżej podane znaczenie, a Y oznacza grupę hydroksylową, można poddać dodatkowo reakcji alkilowania, przy czym otrzymuje się barwnik o wzorze 1, w którym Y oznacza grupę alkoksylową.

Otrzymane sposobem według wynalazku azowe pigmenty organiczne o wzorze 1 odznaczają się doskonałymi odpornościami na światło, rozpuszczalnikami organicznymi, temperaturę i migrację. Barwią one tworzywa sztuczne w zakresie barw od żółci do fioletu.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając jego zakresu, następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe:

Przykład I. 1 część 6-amino-2,3-dwuhydroksychinoksaliny zadaje się 7 częściami wody i 1,6 częściami kwasu siarkowego, po czym dodaje się 1,45 części 4 n roztworu azotynu sodowego. Otrzymany roztwór dodaje się porcjami do roztworu, przyrządzonego z 0,8 części kwaśnego siarczyny sodowego, 6 części wody i 0,6 części wodorotlenku sodowego. Całość miesza się kilka godzin w temperaturze 20–30°, a następnie podgrzewa do temperatury wrzenia, zakwaszając w międzyczasie 3,4 częściami 30% kwasu solnego. Wykryształizowany osad odsacza się w temperaturze pokojowej i zadaje 6 częściami wody, 0,18 częściami wodorotlenku

sodowego, 0,64–0,7 częściami estru etylowego kwasu acetylooctowego i ogrzewa w temperaturze wrzenia w ciągu 1–2 godzin. Osad odsącza się, zadaje 12–15 częściami wody i wodorotlenkiem sodowym lub sodą do reakcji alkalicznej na fenoltaleinę. Całość ogrzewa się w temperaturze wrzenia w ciągu około 1 godziny, po czym chłodzi się do temperatury 20° i zakwasza kwasem solnym do pH 4–5. Otrzymany osad suszy się i miele. Uzyskuje się z wydajnością powyżej 90% 1-(2',3'-dwydroksychinoksalinylo-6')-3-metylopirazolon-5, zawierający 90–95% czystej substancji i nie topiący się do temperatury 360°.

Do 1 części chlorowodoru 5-chloro-2-metyloaniliny dodaje się 5,5 części wody, 2 części lodu, 1 część kwasu solnego 19° Be' i wkrapla 1,4 części 4n roztworu azotynu sodowego. Otrzymany roztwór związku dwuazoniowego wkrapla się w ciągu 1–2 godzin w temperaturze 0–10° do roztworu, otrzymanego podanym wyżej sposobem z 1,43 części 1-(2',3'-dwydroksychinoksalinylo-6')-3-metylopirazolonu-5, 40 części wody i 2 części sody. Mieszaninę ogrzewa się następnie do temperatury 60° i sączy. Osad zadaje się 50–60 częściami kwasu solnego 19° Be', ogrzewa do temperatury 45–60°, utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 1 godziny i sączy. Otrzymany żółty pigment suszy się, miele i przemywa w temperaturze 100° 2–3 razy rozpuszczalnikami organicznymi takim, jak chlorobenzen, dwuchlorobenzen, dwumetyloformamid itp., a następnie w temperaturze wrzenia raz lub dwukrotnie alkoholem metylowym lub etylowym. Otrzymuje się 1-(2',3'-dwydroksychinoksalilo-6')-4-(5''-chloro-2''-metylofenyloazo)-3-metylopirazolon-5. Wydajność procesu wynosi powyżej 90%. Uzyskany związek stanowi żółty pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład II. Do 1 części 1-(2',3'-dwumetoksychinoksalinylo-6')-3-metylopirazolonu-5, otrzymanego sposobem, podanym w przykładzie I, rozpuszczonej w 65 częściach wody z dodatkiem 0,6 części sody, wkrapla się w ciągu 1–2 godzin roztwór 5 części 20% soli trwałej 4-dwuazo-2,5-dwumetoksy-4'-nitroazobenzenu, rozpuszczonej w 50 częściach wody. Reakcję sprzęgania prowadzi się w temperaturze pokojowej przy pH 6,5–7,5. Po zakończeniu reakcji sprzęgania postępuje się, jak w przykładzie I. Otrzymuje się 1-(2',3'-dwumetoksychinoksalilo-6')-4-(2'',4''-dwumetoksy-4'''-nitroazofenyloazo)-3-metylopirazolon-5. Wydajność procesu wynosi około 90%. Uzyskany związek stanowi fioletowy pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład III. Do 1 części 1-(2',3'-dwumetoksychinoksalinylo-5')-metylopirazolonu-5 otrzymanego sposobem, podanym w przykładzie I, rozpuszczonej w 25–30 częściach wody z dodatkiem 0,6–0,8 części sody, wkrapla się 10 części roztworu, zawierającego 0,4 części zdwuazowanej 3,3'-dwuchlorobenzyny. Reakcję sprzęgania prowadzi się w ciągu 1–2 godzin w temperaturze 0–5°. Pod koniec sprzęgania pH roztworu winno wynosić 6,5–7. W dalszym ciągu postępuje się, jak w przykładzie I. Otrzymuje się 1-(2',3'-dwumetoksychinoksalilo-5')-3-metylopirazolon-5. Wydajność procesu wynosi powyżej 90%. Uzyskany związek stanowi czerwony pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

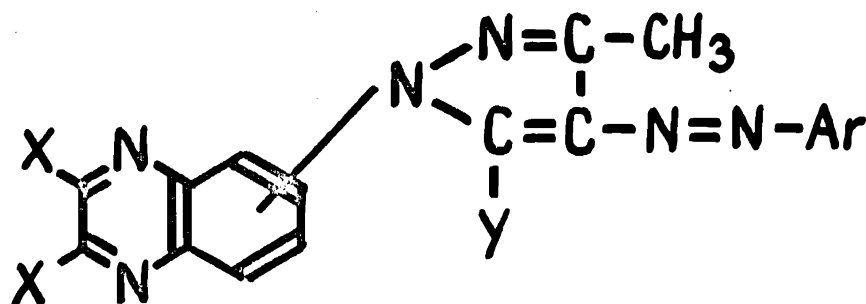
Przykład IV. 1 część 4-benzoilamino-2,5-dwumetoksyaniliny dwuazuje się znanym sposobem w 20 częściach wody z dodatkiem 1,25 części kwasu solnego 19° Be'. Otrzymany roztwór związku dwuazoniowego dodaje się w ciągu 1–2 godzin w temperaturze 0–5° do roztworu, otrzymanego przez rozpuszczenie 0,87 części 1-(2',3'-dwydroksychinoksalinylo-6')-3-metylopirazolonu-5 otrzymanego sposobem, podanym w przykładzie I, w 25–30 częściach wody z dodatkiem 1,4 części sody. Po zakończeniu reakcji sprzęgania postępuje się, jak w przykładzie I. Otrzymuje się 1-(2',3'-dwydroksychinoksalilo-6')-4-(4''-benzoilamino-2,5-dwumetoksyfenyloazo)-3-metylopirazolon-5. Wydajność procesu wynosi powyżej 90%. Uzyskany związek stanowi jaskrawoczerwony pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład V. 1 część pigmentu otrzymanego sposobem, podanym w przykładzie I, zadaje się 10 częściami o-dwuchlorobenzenu i 1 częścią siarczanu dwumetylu. Całość ogrzewa się w temperaturze 150° w ciągu około 5 godzin. Następnie chłodzi się masę reakcyjną do temperatury 60°, dodaje do niej 3 części wody i 0,3 części sody i ogrzewa w temperaturze 100° w ciągu 1 godziny. Wytrącony osad odsącza się na gorąco, przemywa 2–3 razy rozpuszczalnikami organicznymi w sposób, podany w przykładzie I i suszy. Otrzymuje się 1-(2',3'-dwydroksychinoksalilo-6')-4-(5''-chloro-2''-metylofenyloazo)-2,3-dwumetylopirazolon-5. Wydajność procesu wynosi powyżej 90%. Uzyskany związek stanowi żółty pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

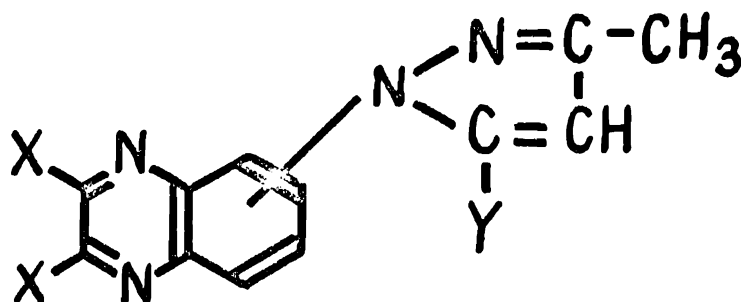
Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych azowych pigmentów organicznych o ogólnym wzorze 1, w którym X i Y oznaczają grupy hydroksylowe lub alkoksylowe, a Ar oznacza benzen, azobenzen, dwufenyl lub naftalen, zawierający 1–4 grup takich, jak alkilowa, alkoksylowa, nitrowa, cyjanowa, acylo- lub benzoilaminowa, atom chlorowca itp, znamienny tym, że 2,3-dwydroksy (lub -dwualkoksy)-5(lub -6)-aminochinoksalinę poddaje się reakcji dwuazowania, a następnie otrzymaną pochodną dwuazową redukuje się kwaśnym siarczynem sodowym lub chlorkiem cynowym, a uzyskaną pochodną hydrazynową kondensuje się dwuketenem albo z estrem etylowym kwasu acetylooctowego, po czym otrzymany związek o wzorze ogólnym 2, w którym X oznacza grupy

hydroksylowe albo alkoksylowe, a Y oznacza grupę hydroksylową, sprzęga się w środowisku wodnym o pH 5–10 ze zdwuazowaną aminą aromatyczną pochodną benzeny, azobenzenu, dwufenyłu lub naftalenu, zawierającą 1–4 podstawników takich, jak grupy alkilowe, alkoksylowe, nitrowe, cyjanowe, acylo- lub aroiloaminowe, atomy chlorowców itp., przy czym otrzymany barwnik o wzorze 1, w którym Y oznacza grupę hydroksylową, a pozostałe podstawniki mają wyżej podane znaczenie, poddaje się ewentualnie reakcji alkilowania.



Wzór 1



Wzór 2