



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 451

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 12 79
(21) PV 8413-79

(51) Int. Cl. C 09 B 31/047

(40) Zveřejněno 31 10 80
(45) Vydáno 01 07 84

(75)
Autor vynálezu

DOBROVOLNÝ JAN ing. CSc.
BARTOŠEK JAN ing.
BRABENEC LADISLAV ing.
KVAPILOVÁ LENKA
WEISBAUER VÁCLAV, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy azokondenzačních pigmentů žlutých odstínů

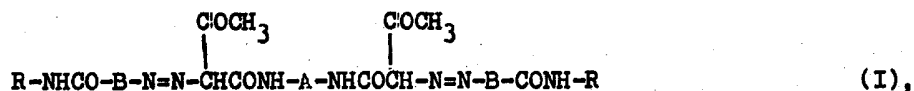
Příprava azokondenzačních pigmentů

vzorce



kde R je aryl a A a B arylen, případně dále substituované skupinami nemajícími solubilizační charakter, kondenzací dichloridů dikarboxylových kyselin s aromatickými aminy. Kondenzace se provádí v prostředí prostém přidávaných bázeických látek.

Vynález se týká způsobu přípravy azokondenzačních pigmentů žlutých odstínů kondenzací dichloridů dikarboxylových kyselin, obsahujících s výhodou v molekule dvě azoskupiny, s aromatickými aminy neobsahujícími solubilizační skupiny. Azokondenzační pigmenty žlutých odstínů, připravované způsobem podle vynálezu, mají obecný vzorec I



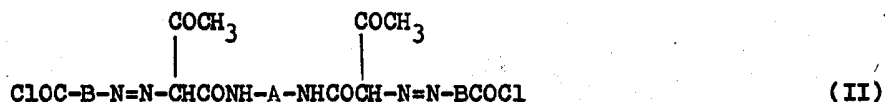
kde znamená

R arylovou skupinu popřípadě substituovanou jednou až třemi skupinami volenými ze souboru zahrnujícího atom chloru nebo bromu, methylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, fenoxyskupinu, trifluormethylovou skupinu, nitroskupinu, karbmethoxyskupinu, kyanoskupinu, acylaminoskupinu, arylaminoskupinu, alkylkarbamoylovou a arylkarbamoylovou skupinu,

A arylenovou skupinu popřípadě substituovanou jedním nebo dvěma substituenty ze souboru zahrnujícího atom chloru, methylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, trifluormethylovou skupinu a kyanoskupinu,

B benzenovou skupinu popřípadě substituovanou atomem chloru, methylovou skupinou, methoxyskupinou, trifluormethylovou skupinou, karbmethoxyskupinou nebo nitroskupinou.

Dosevední postup přípravy těchto pigmentů spočívá v zehřívání dichloridů dikarboxylových kyselin obecného vzorce I/



s aromatickými aminy obecného vzorce II/



(s výše uvedeným významem symbolů A, B a R),

v prostředí výševroucích organických rozpouštědel. K urychlení kondenzace je doporučeno pracovat za přídavku bázičkových látek, které na sebe vážou reakcí vznikající chlorovodík.

Běžně je k tomuto účelu používáno pyridinu v množství 65 až 170 mol % (vztaženo na dichlorid dikarboxylové kyseliny). Za těchto podmínek a při teplotě reakce 135 až 145 °C trvá kondenzace 12 hodin. Pyridin nepůsobí v tomto případě pouze jako bázičková látka k vázání vznikajícího chlorovodíku, ale má podle literatury i katalytický účinek.

Nyní bylo nalezeno, že kondenzaci lze provést v prostředí prostém bázičkových látek. Doba reakce se tím podstatně zkrátí a navíc odpadnou komplikace spojené s odstraňováním katalyzátoru (například pyridinu) při regeneraci odpadních rozpouštědel. Kvalita vznikajících azokondenzačních pigmentů není nepřítomností bázičkových látek nijak nepříznivě ovlivněna, naopak kondenzace bez přídavku pyridinu umožňuje pracovat za mírnějších

reakčních podmínek, tj. buď s kratší reakční dobou nebo při nižší teplotě, což kromě úspor energetických vede k lepšímu využití výrobního zařízení a v některých případech i ke zlepšení kvality pigmentu, neboť se potlačí průběh nežádoucích vedlejších reakcí. Oproti kondenzaci za přítomnosti pyridinu nehrozí také nebezpečí hydrolyzy použitého dichloridu, která je za přítomnosti vody pyridinem katalyzována.

Jako reakční médium se používají bezvodá a inertní organická rozpouštědla jako jsou například xylen, chlorbenzen, o- či p-chlortoluen, o-dichlorbenzen, nitrobenzen nebo i směsi takovýchto rozpouštědel, popřípadě parafinické nebo cykloparafinické uhlovodíky nebo organické či anorganické estery či etery - jako například tributylfosfát.

Dichlor dikarboxylové kyseliny obecného vzorce I se získá chloridací mezibarviva, které ve své molekule obsahuje dvě karboxylové skupiny a dvě azoskupiny. Pro přípravu takovýchto mezibarviv lze použít jako aktivních komponent diazotované aminokarboxylové kyseliny. Se zřetelem na aplikační vlastnosti pigmentů jsou to zvláště kyseliny amino-benzoové jako:

- kyselina 3-aminobenzoová,
- kyselina 3-amino-4-chlorbenzoová,
- kyselina 3-amino-4-methylbenzoová,
- kyselina 3-amino-4-metoxybenzoová,
- kyselina 3-amino-6-chlorbenzoová,
- kyselina 3-amino-4,6-dichlorbenzoová,
- kyselina 3-amino-4-karbmetoxybenzoová,
- kyselina 3-amino-4,6-dimethylbenzoová,
- kyselina 2-amino-4-chlorbenzoová,
- kyselina 2-amino-5-chlorbenzoová,
- kyselina 4-aminobenzoová a
- kyselina 4-amino-3-nitrobenzoová.

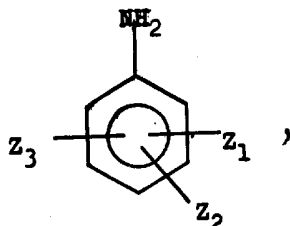
Z pasivních komponent pro přípravu mezibarviv se jako nejvhodnější jeví bisaceto-acetylované 1,4-diaminobenzeny jako:

- 1,4-diaminobenzen,
- 1,4-diamino-2-chlorbenzen,
- 1,4-diamino-2-methylbenzen,
- 1,4-diamino-2-methoxybenzen,
- 1,4-diamino-2-kyanbenzen,
- 1,4-diamino-2-trifluormethylbenzen,
- 1,4-diamino-2,5-dichlorbenzen,
- 1,4-diamino-2,5-dimethylbenzen,
- 1,4-diamino-2-chlor-5-methylbenzen,
- 1,4-diamino-2-methoxy-5-methylbenzen,

případně též

- 1,3-diaminobenzen,
- 1,3-diamino-4-chlorbenzen,
- 1,3-diamino-4,6-dichlorbenzen,
- 1,5-diaminonaftalen a
- 2,6-diaminonaftalen.

Z aromatických aminů obecného vzorce II vhodných z hlediska užitých vlastností azokondenzačních pigmentů jsou pro kondenzaci vhodné v první řadě deriváty anilinu obecného vzorce V



kde Z_1 , Z_2 , Z_3 jsou halogen, alkyl, alkoxy, fenoxi, trifluormethyl, nitro, karbalkoxy, kyano, acylamino, arylamino, alkylkarbamoyl nebo arylkarbamoyl skupina.

Jsou to např. 2-, 3- nebo 4- chloranilin; 2,5- nebo 2,4- dichloranilin; 3,4,5- nebo 2,4,5- trichloranilin; 4- bromanilin; nitroaniliny jako 2-, 3- nebo 4-nitroanilin a 2,4-dinitroanilin; alkylaniliny jako jsou toluidiny, xylidiny, halogenalkylaniliny jako 3-trifluormethylanilin, arylaniliny jako 4-aminodifenyl, alkoxy nebo aryloxyaniliny jako 2-ethoxyanilin, 2- nebo 4-methoxyanilin, 2,5-dimethoxyanilin; 4-aminodifenylether a 2-aminodifenylether, kyananiliny jako je 3-kyananilin a anilin substituovaný arylkarbamoyl, arylamino, acylamino nebo karbmetoxyskupinou jako methylester kyseliny 2-, 3- nebo 4-aminobenzoové, dimethylester kyseliny aminotereftalové nebo aminoisofthalové, anilid kyseliny 3-amino nebo 4-aminobenzoové, 4- nebo 3-acetamidoanilin, 4-aminodifenylamin. Vhodné jsou také deriváty anilinu substituované současně několika různými substituenty jako

- 4-chlor-2-nitroanilin,
- 2-chlor-4-nitroanilin,
- 3-chlor-2-methylanilin,
- 5-chlor-2-methylanilin,
- 4-chlor-2-methylanilin,
- 6-chlor-2-methylanilin,
- 2-chlor-5-methylanilin,
- 2-chlor-4-methylanilin,
- 3-chlor-4-methylanilin,
- 4-chlor-2-trifluormethylanilin,
- 2-chlor-5-trifluormethylanilin,
- 4-chlor-2-methoxyanilin,
- 2-chlor-4-methoxyanilin,
- 5-chlor-2-methoxyanilin,

4-chlor-2,5-dimethoxyanilin,
5-chlor-2,4-dimethoxyanilin,
4-chlor-2-methoxy-5-methylanilin,
2-methoxy-5-methylanilin,
5-methoxy-2-methylanilin,
2-methoxy-5-trifluormethylanilin,
4-acetamido-3-methoxyanilin,
4-methyl-2-nitroanilin,
2-methyl-5-nitroanilin,
4-methyl-3-nitroanilin,
2-methyl-4-nitroanilin,
2-methoxy-4-nitroanilin,
4-methoxy-2-nitroanilin,
2-methoxy-5-nitroanilin,
2,5-dimethoxy-4-nitroanilin,
2-methoxy-5-methyl-4-nitroanilin,
2-kyan-4-nitroanilin,
2-fenoxy-5-trifluormethylanilin,
2-/4-chlorfenoxy/-4-chlor-5-trifluormethylanilin,
2-/4-methylfenoxy/-4-chlor-5-trifluormethylanilin,
2-/2,4-dichlorfenoxy/-4-chlor-5-trifluormethylanilin,
2-/4-methoxyfenoxy/-3-trifluormethylanilin,
2-/4-tercbutylfenoxy/-5-trifluormethylanilin,
2-/4-isopropylfenoxy/-5-trifluormethylanilin,
2-/3-chlor-4-isopropylfenoxy/-5-trifluormethylanilin,
4-/4-chlorfenoxy/anilin,
5-chlor-2-/4-chlorfenoxy/anilin,
2,5-dichloranilid kyseliny 3-amino-4-chlorbenzoové,
5-chlor-2-methylanilid kyseliny 3-amino-4-karbmethoxybenzoové,
3-chlor-2-methylanilid kyseliny 3-amino-4-methoxybenzoové,
2,5-dichloranilid kyseliny 3-amino-4-methylbenzoové,
4-chlor-2-methoxyanilid kyseliny 3-amino-4-chlorbenzoové,
4-chlor-2-methoxy-5-methylanilid kyseliny 3-amino-4-chlorbenzoové a
2-chlor-4-methylanilid kyseliny 3-amino-4-chlorbenzoové.

Dichloridy dikarboxylových kyselin obecného vzorce I lze kondenzovat i s dalšími aminy jako např. 1-aminonaftalen, 1-aminoantrachinon, 1-amino-5-chlorantrachinon nebo 1-amino-5-benzoylaminoantrachinon.

Pigmenty připravené postupem podle vynálezu mají široké použití, poněvadž jsou termostabilní, stále na světlo, v organických rozpouštědlech i v migraci. Může jich

pýt použito k barvení polypropylenu, polyvinylchloridu, polyetyleny, polyakrylonitrilu, polystyrenu, polyesteru, polyamidu, polyuretanu, kaučuků, v lékařském průmyslu apod.

Postup podle vynálezu je blíže objasněn na následujících příkladech.

Příklad 1

Disazobarvivo připravené kopulací diazotované 3-amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny s 1,4-bisacetoacetylamino-2-chlor-5-metylbenzenem v molárním poměru 2 : 1 se působením chloridačních činidel jako je thionylchlorid, chlorid fosforitý, chlorid fosforečný nebo fosgen převede na odpovídající dichlorid dikarboxylové kyseliny. 38,7 g izolovaného a promytého dichloridu se rozmíchá v 700 g o-dichlorbenzenu a vyhřeje se na 110 °C. Pak se postupně přidá 14,9 g 3-chlor-2-metylanilinu ve formě 20% dichlorbenzenového roztoku a za dobrého míchání se suspenze zahřívá na 110 °C po dobu 4,5 hodin. Po této době je kondenzace skončena, produkt se izoluje filtraací a promývá horkým o-dichlorbenzenem etanolem a vodou. Po usušení se získá 46,7 g žlutého pigmentu.

Kondenzace za přídavku pyridinu trvá za jinak stejných podmínek cca 15 hodin.

Příklad 2

35,3 g dichloridu disazobarviva připraveného kopulací diazotované 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny s 1,4-bisacetoacetylamino-2,5-dimetylbenzenem se rozmíchá v 520 g o-dichlorbenzenu, reakční směs se vyhřeje na 140 °C a poté se přidá roztok 11,6 g 2-toluidinu v 50 g o-dichlorbenzenu. Po 1,5 hodině zahřívání na teplotu 135 až 140 °C je reakce ukončena, suspenze se neutralizuje přídavkem kyselého uhlíčitenu sodného, pigment se izoluje filtrací a promývá jak je uvedeno v příkladu 1. Získá se 40,5 g pigmentu ve formě červenavě žlutého prášku měkké textury. Podle US pat. 2 936 306 je doba reakce za přídavku pyridinu 12 hodin.

Použije-li se ke kondenzaci s uvedeným dichloridem 15,6 g 2-metyl-5-chloranilinu trvá reakce 1,5 hodiny při teplotě 135 až 145 °C.

Příklad 3

Kopulací diazotované 3-amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny s 1,4-bisacetoacetylamino-2,5-dichlorbenzenem v molárním poměru 2 : 1 se připraví disazobarvivo, které se v prostředí bezvodého chlorbenzenu za katalýzy dimetylformamidem převede působením fosgenu na dichlorid dikarboxylové kyseliny. Po skončení chloridace se ze suspenze, která obsahuje 39,7 g dichloridu disazobarviva, oddestiluje část chlorbenzenu spolu s nadbytečným fosgenem s chlorovodíkem, poté se přidá 17,8 g 2,5 dichloranilinu a reakční směs se za míchání zahřívá 7 hodin k mírnému varu. Poté se pigment odfiltruje a promývá rozpouštědly jak je uvedeno v příkladu 1. Získá se 47,5 g zelenavě žlutého pigmentu.

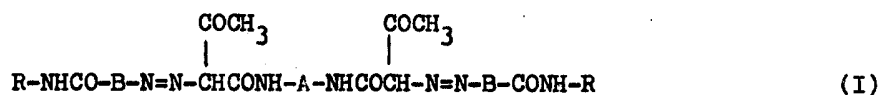
V následující tabulce jsou uvedeny další příklady přípravy azokondenzačních pigmentů podle vynálezu.

Aktivní komponenta	Pasivní komponenta /bisacetoacetylovaný diamin/	Arylamin
kyselina 3-amino-4- -chlorbenzoová	1,4-diamino-2,5-dichlorbenzen	5-chlor-2-methylanilin
kyselina 3-amino-4- -chlorbenzoová	1,4-diamino-2-methylbenzen	2-chloranilin
kyselina 3-amino-4- -chlorbenzoová	1,4-diamino-2-methoxy-5- -methylbenzen	2,4-dinitroanilin
kyselina 3-amino-4- -methoxybenzoová	1,3-diamino-4-chlorbenzen	4-acetamidoanilin
kyselina 3-amino-4,6- -dichlorbenzoová	1,4-diamino-2,5-dimethylbenzen	2-chlor-5-trifluor- -methylanilin
kyselina 2-amino-4- -chlorbenzoová	1,4-diamino-2,5-dimethylbenzen	5-chlor-2-(chlorfenoxy) anilin
kyselina 4-amino-3- -nitrobenzoová	1,4-diamino-2,5-dimethylbenzen	2-kyan-4-nitroanilin
kyselina 3-amino-4- -chlorbenzoová	1,4-diamino-2-chlor-5-methylbenzen	3-chlor-2-methylanilin
kyselina 3-amino-4- -chlorbenzoová	1,4-diamino-2-chlor-5-methylbenzen	3-chlor-2-methylanilin
kyselina 3-amino-4- -chlorbenzoová	1,4-diamino-2,5-dichlorbenzen	5-chlor-2-methylanilin
kyselina 3-amino-4- -karbomethoxybenzoová	1,4-diamino-2-chlorbenzen	3-chlor-2-methylanilin
kyselina 3-amino-4- -karbomethoxybenzoová	1,4-diamino-2-kyanbenzen	4-methyl-2-nitroanilin

kyselina 3-amino-4- -karbmethoxybenzoová	1,3-diamino-4,6-dichlorbenzen	2,5-dichloranilin kyseliny 3-amino-4-chlorbenzoové
kyselina 3-amino-4- -chlorbenzoová	1,5-diaminonaphthalen	2-methoxy-4-nitroanilin
kyselina 3-amino-4- -chlorbenzoová	1,4-diamino-2-methylbenzen	1-aminoanthrachinon
kyselina 3-amino-4- -chlorbenzoová	1,4-diamino-2-chlor-5-methylbenzen	5-chlor-2-methylanilid kyseliny 3-amino-4- -karbmethoxybenzoové

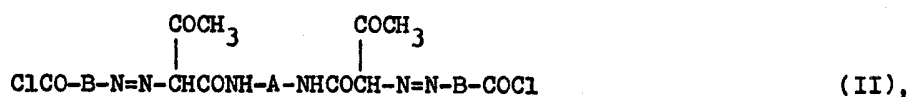
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy azokondenzačních pigmentů žlutých odstínů obecného vzorce I



kde znamená

- R arylovou skupinu popřípadě substituovanou jednou až třemi skupinami volenými ze souboru zahrnujícího atom chloru nebo bromu, methylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, fenoxyskupinu, trifluormethylovou skupinu, nitroskupinu, karbmethoxy-skupinu, kyanoskupinu, acylaminoskupinu, arylaminoskupinu, alkylkarbamoylovou a arylkarbamoylovou skupinu,
- A arylenovou skupinu popřípadě substituovanou jednou nebo dvěma skupinami ze souboru zahrnujícího atom chloru, methylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, trifluormethylovou skupinu a kyanoskupinu a
- B benzenovou skupinu popřípadě substituovanou atomem chloru, methylovou skupinou, methoxyskupinou, trifluormethylovou skupinou, karbmethoxyskupinou nebo nitroskupinou, kondenzací dichloridů dikarboxylových kyselin obecného vzorce II



kde A a B mají shora uvedený význam, v molekulárním poměru 1:2 s aromatickými aminy obecného vzorce III



kde R má shora uvedený význam, v prostředí inertního organického rozpouštědla za teplot 60 až 180 °C, vyznačeným tím, že se kondenzace provádí v prostředí prostém přidávaných bázeických látek.