



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257028

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 09 B 43/136

(22) Přihlášeno 30 06 86

(21) PV 4869-86.M

(40) Zveřejněno 13 08 87

(45) Vydáno 16 01 89

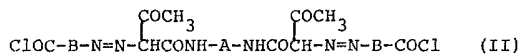
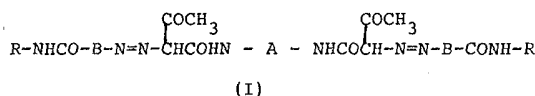
(75)

Autor vynálezu

DOBROVOLNÝ JAN ing. CSc., BARTOŠEK JAN ing., PARDUBICE

(54) Směsné azokondenzační pigmenty žlutých odstínů a způsob jejich přípravy

Směsné azokondenzační pigmenty žlutých odstínů obecného vzorce I, kde A je arylenový zbytek se 6 nebo 10 atomy uhlíku, popřípadě dále substituovaný jedním nebo dvěma atomy chloru, metyl-, metoxy-, etoxy-, trifluormetyl-, nebo kyanoskupinou, B je benzenický zbytek, popřípadě substituovaný chlorem, metyl-, metoxy-, trifluormetyl-, karbmetoxy-, nebo nitroskupinou, a R je zbytek směsi dvou či tří aminů benzenického typu, kde benzenové jádro je substituováno jedním nebo více atomy halogenu, metylskupinou, karbalkoxy-skupinou nebo acylaminoskupinou nebo benzoylaminoskupinou, se připravují kondenzací dichloridů obecného vzorce II, se směsí aminů obecného vzorce III, kde A, b a R mají výše uvedený význam, zahříváním v inertním organickém rozpouštědle na teplotu 100 až 160 °C.



Předmětem vynálezu jsou směsné azokondenzační pigmenty žlutých odstínů a způsob jejich přípravy.

Azokondenzační disazopigmenty žlutých odstínů se připravují kondenzací dichloridů dikarboxylových kyselin s aromatickými aminy.

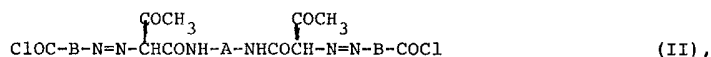
Uvedené pigmenty mají použití pro barvení polyvinylchloridu, polyuretanu, polyetylenu a jiných polymerních látek. Jejich nevýhodou je nutnost použití čistých aminů ke kondenzaci s dichloridy.

Nyní bylo nalezeno, že použije-li se pro kondenzaci s dichloridy namísto aminu směs aminů, získají se pigmenty výborných užitných vlastností.

Způsob přípravy směsných azokondenzačních pigmentů obecného vzorce I



kde A je arylenový zbytek se 6 nebo 10 atomy uhlíku, popřípadě dále substituovaný jedním nebo dvěma atomy chloru, metyl-, etoxy-, trifluormetyl-, nebo kyanoskupinou a B je benzenický zbytek popřípadě substituovaný chlorem, metyl-, metoxy-, trifluormetyl-, karbmetoxy-, nebo nitroskupinou, a R je zbytek směsi dvou či tří aminů benzenického typu, kde benzenové jádro je substituováno jedním nebo více atomy halogenu, metylskupinou, karbalkoxyskupinou, acylaminoskupinou nebo benzoylaminoskupinou spočívá podle vynálezu v tom, že se dichloridy obecného vzorce II



kde A a B mají výše uvedený význam, kondenzují se směsí aminů obecného vzorce III



kde R má dříve uvedený význam, zahříváním v inertním organickém rozpouštědle na teplotu 100 až 160 °C. V mnoha případech mají pigmenty připravené ze směsi aminů vyšší barvicí mohutnost a vyšší brilanci odstínu, než pigmenty připravené z odpovídajících jednotných aminů. Kondenzací dichloridů dikarboxylových kyselin obecného vzorce II se směsí aminů se též získávají pigmenty lepších aplikačních vlastností než směsi pigmentů stejného chemického složení, připravené z jednotlivých složek směsi mechanickým smísením. Hlavní výhodou nového postupu je možnost využití směsi substituovaných aminů benzenické řady. Ty lze připravit s vynaložením nižších výrobních nákladů, protože při výrobě aminů nebo odpovídajících nitrolátek, lze z výrobního cyklu vypustit čisticí operace jako je krystalizace nebo destilace, které jsou běžně zařazeny pokud je třeba vyrobit aminy jednotného chemického složení.

Mimo směsi aromatických aminů tohoto typu, tj. vznikající jako důsledek technologického postupu přípravy těchto látek, lze ke kondenzaci použít i směsi aminů připravené uměle, namísením jednotlivých komponent v žádaném poměru.

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

Dichlorid dikarboxylové kyseliny obecného vzorce II 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 aminobenzoové 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 bisacetoacetylované 1,4-diaminobenzeny jako:

1,4-diaminobenzen,
1,4-diamino-2-chlorbenzen,
1,4-diamino-2-methylbenzen,
1,4-diamino-2-metoxybenzen,
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-metoxy-5-methylbenzen,

případně též 1,3-diaminobenzen,

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

Ze směsí aromatických aminů obecného vzorce III, vhodných pro kondenzaci, jsou to hlavně dále blíže specifikované směsi chlortoluidinů, chloranilinů, dichloranilinů, bromanilinů, toluidinů, esterů kyselin aminobenzoových, xyloidinů a aminoacylanilidů.

Jedná se hlavně o:

Směs 2-methyl-5-chloranilinu a

2-chlor-5-metylanilinu v hmotnostním poměru cca 67:33, tak jak se získá nitrací 4-chlor-toluenu a následující redukcí směsí nitrochlortoluenů.

Směs 2-methyl-5-chloranilinu,

2-methyl-3-chloranilinu,

2-metylanilinu a

více chlorovaných derivátů 2-metylanilinu v poměru cca 50:20:15:15, tak jak se získá chlorací 2-nitrotoluenu a následující redukcí směsí nitrochlortoluenů.

Směs 2-methyl-5-chloranilinu a

2-methyl-3-chloranilinu v poměru cca 70:30 získaná z předchozí směsi částečnou rafinací.

Směs 2-chlor-4-metylanilinu a

3-chlor-4-metylanilinu, tak jak se získá chlorací 4-nitrotoluenu a následující redukcí směsí nitrochlortoluenů.

Směs 2-methyl-4-chloranilinu,

2-methyl-6-chloranilinu a

2-metylanilinu v poměru cca 75:15:10, získaná chlorací acetylovaného 2-metylanilinu a desacetylací takto získané směsi.

Směs 2-chloranilinu a

4-chloranilinu v poměru cca 35:65 získaná nitrací chlorbenzenu a redukcí směsi nitrolátek,

Směs 3,4-dichloranilinu a

2,3-dichloranilinu získaná nitrací 1,2-dichlorbenzenu a následující redukcí směsi nitrolátek.

Směs 2-bromanilinu a

4-bromanilinu v poměru cca 40:60 získaná nitrací brombenzenu a redukcí směsi nitrolátek.

Směs 2-toluidinu

4-toluidinu a

3-toluidinu v poměru cca 60:36:4, získaná z toluenu nitrací a redukcí směsi nitrotoluenů.

Směs 2-karbetoxyanilinu,

3-karbetoxyanilinu a

4-karbetoxyanilinu v poměru 28:68:4, připravená nitrací a redukcí benzoanu etylnatého.

Směs 2-acetaminoanilinu a

4-acetaminoanilinu v poměru 30:70 připravená nitrací acetanilidu v prostředí kyseliny octové a redukcí směsi nitrolátek, případně směs stejných látek v poměru 8:92 připravená nitrací v prostředí kyseliny sírové a redukcí směsi nitrolátek.

Směs 2-benzoylaminoanilinu a

4-benzoylaminoanilinu v obdobných poměrech jako u shora uvedeného acetylderivátu.

Směs 2,4-dimetylanilinu a

2,6-dimetylanilinu získaná nitrací

1,3-dimetylbenzenu a redukcí směsi nitrolátek.

Směsné pigmenty připravené postupem dle vynálezu jsou vesměs žlutého odstínu. Mají široké použití, poněvadž jsou termostabilní, stále na světle a v organických rozpouštědlech a nemigrují při vybarvení měkčeného polyvinylchloridu. Může jich být použito k barvení polypropylenu, polyvinylchloridu, polyetylenu, polyakrylonitrilu, polystyrenu, polyesteru, polyuretanu, kaučuku k barvení různých kopolymerů, nátěrových hmot, vodou ředitelných disperzí polymerů apod.

Postup podle vynálezu je blíže objasněn na následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Dikarboxydisazobarvivo připravené kopulací diazotované 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny s 1,4-bisacetoacetamido-2,5-dimetylbenzenem v molárním poměru 2:1 se působením chloridačnického činidla jako je thionylchlorid nebo fosgen převede na odpovídající dichlorid dikarboxylové kyseliny. 10,6 g suchého dichloridu se rozmíchá ve 230 g o-dichlorbenzenu, přidá se 4,7 g směsi 2-metyl-5-chloranilinu a 2-chlor-5-metylanilinu v poměru 67:33. Reakční směs se vyhřeje na 140 °C a míchá při této teplotě 2 hodiny. Suspenze pigmentu se za horka zfiltruje, koláč promyje 230 g horkého o-dichlorbenzenu, pak 140 g horkého etanolu a nakonec 370 ml horké vody. Po vysušení se získá 12,8 g jasně žlutého pigmentu.

P ř í k l a d 2

Dikarboxydisazobarvivo připravené kopulací diazotované 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny s 1,4-bisacetoacetamido-2-chlor-5-metylbenzenem v molárním poměru 2:1 se působením chloridačnického činidla jako je thionylchlorid, nebo fosgen převede na odpovídající dichlorid dikarboxylové kyseliny. 11,1 g suchého dichloridu se rozmíchá ve 230 g o-dichlorbenzenu, přidá se 4,7 g směsi 2-metyl-5-chloranilinu a 2-chlor-5-metylanilinu v poměru 67:33. Reakční směs se vyhřeje na 140 °C a míchá při této teplotě 2 hod. Suspenze pigmentu se za horka zfiltruje, koláč promyje 230 g horkého etanolu a nakonec 370 ml horké vody. Po vysušení se získá 13,6 g zelenavě žlutého pigmentu.

P ř í k l a d 3

Dikarboxydisazobarvivo, připravené kopulací diazotované 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny s 1,4-bisacetoacetamido-2,5-dichlorbenzenem v molárním poměru 2:1, se působením chloridačnických činidel jako je thionylchlorid, nebo fosgen převede na odpovídající dichlorid. 11,2 g suchého dichloridu se rozmíchá ve 230 g o-dichlorbenzenu, přidá se 4,7 g směsi 2-metyl-5-chloranilinu a 2-chlor-5-metylanilinu v poměru 67:33. Reakční směs se zahřeje na 140 °C a míchá se při této teplotě 2 hodiny. Suspenze pigmentu se za horka zfiltruje, koláč promyje 230 g horkého o-dichlorbenzenu, pak 140 g horkého etanolu a nakonec 370 ml horké vody. Po vysušení se získá 14,2 g zelenavě žlutého pigmentu.

P ř í k l a d 4

21,8 g o-dichlorbenzenové pasty s obsahem 14,2 g dichloridu jako v příkladu 1 bylo rozmícháno ve 350 g o-dichlorbenzenu, suspenze byla vyhřáta na 140 °C a během 20 minut byl přikapán roztok 4,1 g 2-methyl-5-chloranilinu a 2,1 g 2-metyl-3-chloranilinu ve 40 g o-dichlorbenzenu. Suspenze byla při teplotě 140 °C míchána 1,5 hodiny, vzniklý pigment byl za horka odfiltrován, promyt horkým o-dichlorbenzenem, etanolem a vodou. Vysušením filtračního koláče bylo získáno 17,9 g žlutého pigmentu. Vydátností a stálostí se vyrovná pigmentu připravenému kondenzací uvedeného dichloridu s čistým 2-metyl-5-chloranilinem. Odstín směsného pigmentu je přitom o něco červenější.

P ř í k l a d 5

11,2 g suchého dichloridu uvedeného v příkladu 3 se rozmíchá ve 230 g o-dichlorbenzenu, přidá se 4,7 g směsi 2-metyl-5-chloranilinu a 2-metyl-3-chloranilinu v poměru 50:50. Reakční směs se vyhřeje na 140 °C a míchá při této teplotě 2 hodiny. Suspenze pigmentu se za horka zfiltruje, koláč promyje 230 g horkého o-dichlorbenzenu, pak 140 g horkého etanolu a nakonec 370 ml horké vody. Po vysušení se získá 14,1 g pigmentu žlutého odstínu s vyšší brilancí než v případě použití jednotlivých aminů.

P ř í k l a d 6

Stejným postupem jako v příkladu 5 při použití směsi 2-metyl-5-chloranilinu a 2-metyl-3-chloranilinu v poměru 25:75 se získá pigment jasně zelenavě žlutého odstínu, který je čistší než v případě použití jednotlivých aminů.

P ř í k l a d 7

Stejným postupem jako v příkladu 5 při použití směsi 2-metyl-5-chloranilinu a 2-metyl-3-chloranilinu v poměru 75:25 se získá žlutý pigment s vysokou brilancí odstínu proti pigmentům připraveným z jednotlivých aminů.

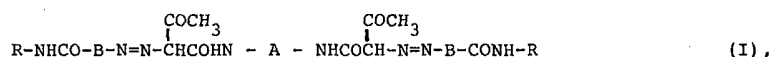
Příklad	Diazokomponenta	Bisacetoacetylovaný diamín azokomponenty	Směs kondenzačních aminů
8	3-amino-4-metylbenzoová kyselina	2,5-dimetyl-1,4-fenylendiamin	2-metyl-4-chloranilin, 2-metyl-6-chloranilin a 2-metylanilin v poměru 75:15:10
9	3-amino-4-metylbenzoová kyselina	2-chlor-1,4-fenylendiamin	2-chloranilin- a 4-chloranilin v poměru 35:65
10	3-amino-4-karb-metoxibenzoová kyselina	2-metyl-5-metoxi-1,4-fenylendiamin	2-karbetoxyanilinu, 3-karbetoxylininu a 4-karbetoxyanilinu v poměru 28:68:4

pokračování tabulky

Příklad	Diazokomponenta	Bisacetoacetylovaný diamin azokomponenty	Směs kondenzačních aminů
11	2-amino-5-chlor- benzoová kyselina	2-kyan-1,4-fenylendiamin	2-acetaminoanilin a 4-acetaminoanilin v pomě- ru 30:70
12	3-amino-4,6-di- chlorbenzoová kyselina	4-chlor-1,3-fenylendiamin	2-metyl-5-chloranilin a 2-metyl-3-chloranilin v poměru 70:30
13	3-amino-4-metoxy- benzoová kyselina	1,4-fenylendiamin	2-metyl-5-chloranilin a 2-metyl-3-chloranilin v poměru 70:30
14	3-amino-4-karb- metoxybenzoová kyselina	1,5-diaminonaftalen	2-bromanilin a 4-brom- anilin v poměru 40:60
15	4-amino-3-nitro- benzoová kyselina	1,4-diamino-2-trifluorme- tylbenzen	2-benzoylaminoanilin a 4-benzoylaminoanilin v poměru 30:70

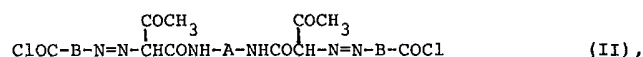
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Směsné azokondenzační pigmenty žlutých odstínů obecného vzorce I



kde A je arylenový zbytek se 6 nebo 10 atomy uhlíku, popřípadě dále substituovaný jedním nebo dvěma atomy chloru, metyl-, metoxy-, etoxy-, trifluormetyl-, nebo kyanoskupinou a B je benzenický zbytek popřípadě substituovaný chlorem, metyl-, metoxy-, trifluormetyl-, karbmetoxy-, nebo nitroskupinou, a R je zbytek směsi dvou či tří aminů benzenického typu, kde benzenové jádro je substituováno jedním nebo více atomy halogenu, metylskupinou, karbalkoxykupinou nebo acylaminoskupinou nebo benzoylaminoskupinou.

2. Způsob přípravy směsných azokondenzačních pigmentů podle bodu 1, vyznačený tím, že se dichloridy obecného vzorce II



kde A a B mají v bodu 1 uvedený význam, kondenzují se směsí aminů obecného vzorce III



kde R má v bodu 1 uvedený význam, zahříváním v inertním organickém rozpouštědle na teplotu 100 až 160 °C.