

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

72990

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.01.1971 (P. 145771)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.1973

Opis patentowy opublikowano: **20.12.1974**

Kl. 22a,29/36

MKP C09b 29/36

Twórca wynalazku: Lech Wojciechowski

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

Sposób wytwarzania nowych azowych pigmentów organicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych pigmentów organicznych o ogólnym wzorze 4, w którym X i Y oznaczają grupy hydroksylowe lub alkoksylowe, Z oznacza grupę alkilową, alkoksylową lub atom chlorowca, a Ar oznacza podstawnik aromatyczny pochodny benzeny, azobenzenu lub naftalenu, zawierający 1—4 grup takich, jak alkilowa, alkoksylowa, nitrowa, cyjanowa, acylo- lub aroiloaminowa, atom chlorowca itp.

Znany jest sposób wytwarzania azowych pigmentów organicznych o ogólnym wzorze 1, w którym X i Y mają wyżej podane znaczenie, a Ar oznacza podstawnik aromatyczny pochodny benzeny, azobenzenu, dwufenylu lub naftalenu, zawierający 1—4 grup takich, jak alkilowa, alkoksylowa, nitrowa, cyjanowa, acylo- lub aroiloaminowa, atom chlorowca itp. na drodze dwuazowania 2,3-dwuhydroksy- lub -dualkoksy-/5/lub -6/-aminochinoksaliny, redukcji otrzymanej pochodnej dwuazowej kwaśnym siarczynem sodowym lub chlorkiem cynawym, kondensacji otrzymanej w ten sposób pochodnej hydrazynowej z dwuketenem albo estrem etylowym kwasu acetylooctowego i następnego sprzęgania uzyskanej pochodnej pirazononowej o ogólnym wzorze 2, w którym X posiada wyżej podane znaczenie, a Y oznacza grupę hydroksylową, ze zdwuazowaną aminą aromatyczną pochodną benzeny, azobenzenu, dwufenylu lub naftalenu, zawierającą 1—4 podstawników takich, jak grupa alkilowa, alkoksylowa, cyjanowa, nitrowa, acylo- lub aroiloaminowa,

2

atom chlorowca itp. Uzyskany w ten sposób barwnik o wzorze ogólnym 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 ogólnym 1, w którym Y oznacza grupę alkoksylową.

Stwierdzono, że wprowadzenie podstawników alkilowych, alkoksylowych i chlorowcowych do pierścienia benzenowego chinoksaliny podwyższa jeszcze odporności mokre i na światło otrzymywanych tym sposobem barwników.

Sposobem według wynalazku poddaje się 2,3-dwuhydroksy/lub -dualkoksy-/5/lub -6/-aminochinoksalinę, zawierającą w położeniu 7 lub 8 grupę alkilową, alkoksylową lub atom chlorowca 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 pirazononową o ogólnym wzorze 3, w którym X ma wyżej podane znaczenie, Y oznacza grupę hydroksylową, a Z oznacza grupę alkilową, alkoksylową lub atom chlorowca. Otrzymany związek o ogólnym wzorze 3 poddaje się następnie w środowisku wodnym o pH 5—10 reakcji sprzęgania ze zdwuazowaną aminą aromatyczną pochodną benzeny, azobenzenu lub naftalenu, zawierającą 1—4 podstawników takich, jak grupa al-

kiłowa, alkoksylowa, cyjanowa, nitrowa, acylo- lub aroiloaminowa, atom chlorowca itp.

Otrzymane sposobem według wynalazku azowe pigmenty organiczne o ogólnym wzorze 4 odznaczają się doskonałymi odpornościami na światło, rozpuszczalniki organiczne, temperaturę i migrację. Barwią one tworzywa sztuczne w zakresie barw od żółci do fioletu.

Wynalazek ilustrują, nie ograniczając zakresu jego stosowania, następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe, a temperatura jest podana w stopniach Celsjusza:

Przykład I. 1 część 6-amino-2,3-dwuhydroksy-8-chlorochinoksaliny zadaje się z 7 częściami wody i 1,6 częściami kwasu siarkowego, po czym dodaje się 1,45 części 4n roztworu azotynu sodowego. Otrzymuje się roztwór który dodaje się porcjami do roztworu, przyrządzonego z 0,8 części kwaśnego siarczynu sodowego, 6 części wody i 0,6 części wodorotlenku sodowego. Całość miesza się w ciągu kilku godzin w temperaturze 20—30°, a następnie podgrzewa do temperatury wrzenia, zakwaszając w międzyczasie 3,4 częściami 30-procentowego kwasu solnego. Wykryształowany osad odsąca 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 odsąca 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'-dwuhydroksy-8-chlorochinoksalinylo-6'-3-metylopirazonu-5, zawierającego 90—95% czystej substancji i nie topiący się do temperatury 360°C.

Do 1 części chlorowodoru 5-chloro-2-metyloaniliny dodaje się 5,5 części wody, 2 części lodu, 1 część kwasu solnego 19° Bé i wkrapla 1,4 części 4n roztworu azotynu sodowego. Otrzymany roztwór związku dwuazowego wkrapla się w ciągu 1—2 godzin w temperaturze 0—10° do roztworu, otrzymanego podanym wyżej sposobem z 1,43 części 1-2',3'-dwuhydroksy-8-chlorochinoksalinylo-6'-3-metylopirazonu-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° Bé, 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 rozpuszczalnikiem organicznym takim, jak chlorobenzen, dwuchlorobenzen, dwumetyloformamid itp., a następnie w temperaturze wrzenia raz lub dwukrotnie alkoholem metylowym lub etylowym. Otrzymuje się z wydajnością powyżej 90% żółty pigment o czerwonym odcieniu, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład II. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując jako produkt wyjściowy 6-amino-2,3-dwuhydroksy-7-bromochinoksaliny.

Otrzymuje się z wydajnością powyżej 90% żółty pigment o czerwonym odcieniu, nie topiący się do temperatury 360°.

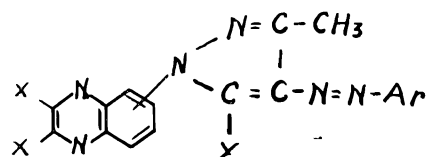
Przykład III. Do 1 części 1-2',3'-dwumetoksy-7'-metylochinoxalinylo-6'-3-metylopirazonu-5, otrzymanego sposobem, podanym w przykładzie I, rozpuszczonej w 65 częściach wody z dodatkiem 0,6 części sody, wkrapla się w ciągu 1—2 godzin roztwór 5 części 20% soli trwałej 4-dwuaZO-2,5-dwumetoksy-4'-nitroazobenzenu, rozpuszczonej w 50 częściach wody. Reakcję sprężania prowadzi się w temperaturze pokojowej przy pH 6,5—7,5. Po zakończeniu reakcji sprężania postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I. Otrzymuje się z wydajnością powyżej 90% fioletowy pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Przykład IV. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując jako produkt wyjściowy 6-amino-2,3-dwuhydroksy-8-metoksychinoksaliny. Otrzymuje się z wydajnością powyżej 90% żółty pigment nie topiący się do temperatury 360°.

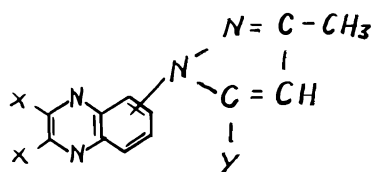
Przykład V. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, przy czym zamiast 1 części chlorowodoru 5-chloro-2-metyloaniliny stosuje się 1 część α — naftyloaminy, a zamiast 1 części kwasu solnego 19° Bé — 2,5 części tego kwasu. Otrzymuje się z wydajnością 88% ciemnożółty pigment, nie topiący się do temperatury 360°.

Zastrzeżenie patentowe

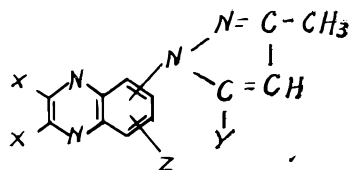
Sposób wytwarzania nowych azowych pigmentów organicznych o ogólnym wzorze 4, w którym X i Y oznaczają grupy hydroksylowe lub alkoksylowe, Z oznacza grupę alkilową, alkoksylową lub atom chlorowca, a Ar oznacza podstawnik aromatyczny pochodny benzenu, azobenzenu, dwufenylu lub naftalenu, zawierający 1—4 grup takich, jak alkilowa, alkoksylowa, nitrowa, cyjanowa, acylo- lub aroiloaminowa, atom chlorowca itp., **znamienny tym**, że 2,3-dwuhydroksy/lub -dwualkoksy/-5/lub -6/-aminochinoksaliny, zawierającą w położeniu 7 lub 8 grupę alkilową, alkoksylową lub atom chlorowca, poddaje się reakcji dwuazowania, a następnie otrzymaną pochodną dwuazową redukuje się kwaśnym siarczynem sodowym lub chlorkiem cynawym, a uzyskaną pochodną hydrazynową kondensuje się z dwuketnem albo z estrem etylowym kwasu acetylooctowego, po czym otrzymany związek o ogólnym wzorze 3, w którym X oznacza grupę hydroksylową lub alkoksylową, a Y oznacza grupę hydroksylową, spręża się w środowisku wodnym o pH 5—10 ze zdwuazowaną aminą aromatyczną pochodną benzenu, azobenzenu, dwufenylu lub naftalenu, zawierającą 1—4 podstawników takich, jak grupy alkilowe, alkoksylowe, nitrowe, cyjanowe, acylo- lub aroiloaminowe, atomy chlorowców itp.



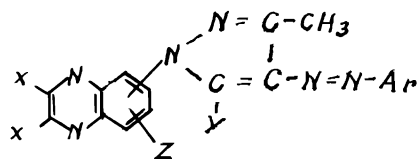
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4