



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225038

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 19 04 82
(21) (PV 2785-82)

(51) Int. Cl.³
C 09 B 35/025

(40) Zveřejněno 27 05 83

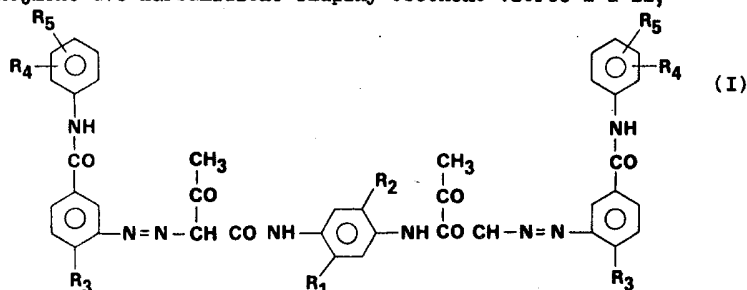
(45) Vydáno 15 02 86

(75)
Autor vynálezu

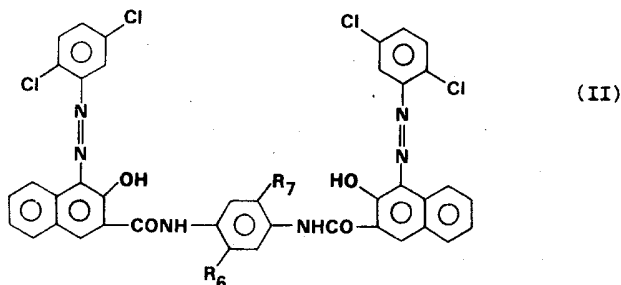
HROMÁDKO ZDENĚK ing., BARTOŠEK JAN ing., MATOUŠ VLADIMÍR ing.,
WEISBAUER VÁCLAV, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy kondenzačních disazopigmentů

Předmětem vynálezu je způsob přípravy kondenzačních disazopigmentů, obsahujících ve své molekule, nejméně dvě karbamidické skupiny obecného vzorce I a II,



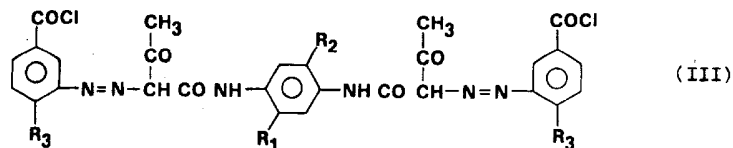
kde R_1 , R_2 , R_4 a R_5 jsou H, Cl, CH_3 a R_3 je vodík, chlor, metyl nebo metoxykarbonyl,



R_6 a R_7 jsou H, Cl, CH_3 .

Princip přípravy těchto pigmentů spočívá v kondenzační reakci:

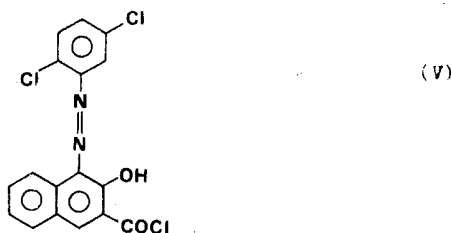
1. dichloridu dikarboxylové kyseliny obecného vzorce III



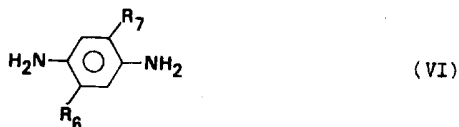
kde R_1 , R_2 a R_3 mají výše uvedený význam, s aromatickým aminem vzorce IV,



2. chloridu karboxylové kyseliny obecného vzorce V



s aromatickým diaminem obecného vzorce VI



kde R_6 a R_7 mají dříve uvedený význam.

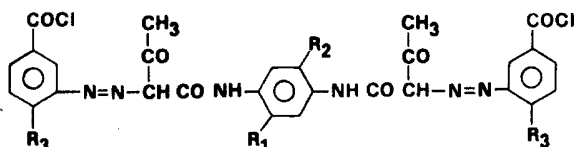
Produkty kondenzační reakce jsou disazopigmenty žlutých, červených a hnědých odstínů vyznačujících se vynikající termostabilitou a stálostmi v organických rozpouštědlech, v migraci a na světle.

Dosud bylo jako prostředí pro kondenzační reakci výhradně používáno aromatických rozpouštědel jako například benzen, toluen, xyleny, chlortoluen, chlorbenzen, dichlorbenzen, trichlorbenzen a nitrobenzen.

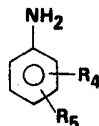
Práce s uvedenými rozpouštědly je však značně riziková, neboť jde o látky jedovaté s karcinogenními a narkotickými účinky a s účinky na krevetvorbu.

Nyní bylo nalezeno, že disazopigmenty shora uvedené obecného vzorce I a II lze získat za použití směsi polymerních rozvětvených alifatických uhlovodíků o počtu atomů uhlíku 6 až 90 jako reakčního média při kondenzační reakci. S výhodou jde o produkt získaný řízenou nízkotupňovou polymerací propylenu, nazývaný polypropylenový olej. Získané pigmenty jsou ve svých koloristicko-aplikačních vlastnostech zcela rovnocenné pigmentům připraveným v prostředí aromatických rozpouštědel, navíc odpadá riziko ohrožení zdraví spojené s prací s aromatickými a zejména chlorovanými rozpouštědly, neboť uvedená směs alifatických polymerních uhlovodíků o počtu atomů uhlíku 6 až 90 použitá pro kondenzační reakci je dle toxikologických zkoušek slabě jedovatá až nejedovatá a nachází také použití v kosmetických výrobcích.

Způsob přípravy kondenzačních disazopigmentů obsahujících ve své molekule dvě až čtyři karbamidické skupiny obecného vzorce I a II kondenzací 1 molu dichloridu dikarboxylové kyseliny obecného vzorce III

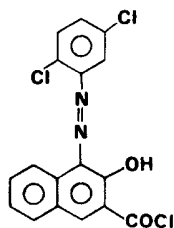


kde R_1 , R_2 a R_3 mají dříve uvedený význam, se 2 moly aromatického aminu obecného vzorce IV



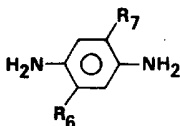
(IV)

kde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 a R_5 mají výše uvedený význam, popřípadě kondenzací 2 molů chloridu karboxylové kyseliny vzorce V



(V)

S 1 molem aromatického diaminu obecného vzorce VI



(VI)

kde R_6 a R_7 mají dříve uvedený význam, spočívá podle vynálezu v tom, že se kondenzace provádí v prostředí polypropylenového oleje o průměrné molekulové hmotnosti 200 a průměrně s obsahem nejvýše 1,5 dvojnásobné vazby na molekulu.

Dichlorid dikarboxylové kyseliny obecného vzorce III se získá působením thionylchloridu, fosgenu nebo chloridu fosforitého na mezibarvivo, které ve své molekule obsahuje dvě karboxy- a dvě azoskupiny. Pro přípravu takovýchto mezibarviv lze použít jako aktivních komponent diazotované aminokarboxylové kyseliny. Vzhledem k aplikačním vlastnostem pigmentů jsou to zvláště kyseliny aminobenzoové, jako například: kyseliny 3-aminobenzoové, 3-amino-4-chlorbenzoové, 3-amino-4-metylbenzoové, 3-amino-4-metoxybenzoové, 3-amino-4-karbmetoxybenzoové.

Z pasivních komponent pro přípravu mezibarviv se jako nejvhodnější jeví bisacetoacetylované deriváty 1,4-fenylendiaminu jako: 1,4-fenylendiamin, 2-chlor-1,4-fenylendiamin, 2-metyl-1,4-fenylendiamin, 2,5-dimetyl-1,4-fenylendiamin, 2-chlor-5-metyl-1,4-fenylendiamin.

Z aromatických aminů obecného vzorce IV jsou pro kondenzaci vhodné především deriváty anilinu jako například 2-, 3-, popřípadě 4-chloranilin, 2,5- nebo 2,4-dichloranilin nebo 2-, 3-, popřípadě 4-metylanilin, xylidiny a chlormetylaniliny.

Vhodné jsou také deriváty anilinu substituované současně několika různými substituenty jako: 3-chlor-2-metylanilin, 5-chlor-2-metylanilin, 4-chlor-2-metylanilin, 6-chlor-2-metylanilin, 2-chlor-5-metylanilin, 2-chlor-4-metylanilin, 3-chlor-4-metylanilin.

Chlorid karboxylové kyseliny obecného vzorce V se získá působením thionylchloridu, fosgenu nebo chloridu fosforitého na mezibarvivo, které ve své molekule obsahuje jednu karboxyskupinu a jednu azoskupinu. Monoazobarvivo, ze kterého je syntetizován chlorid, se připravuje kopulací diazotovaných aromatických aminů obecného vzorce IV, neobsahujících solubilizační skupiny, s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou. Pro tento účel může být použit s výhodou 2,5-dichloranilin.

Z aromatických diaminů obecného vzorce VI jsou pro kondenzaci vhodné například: 1,4-fenylendiamin, 2-chlor-1,4-fenylendiamin, 2-metyl-1,4-fenylendiamin, 2,5-dichlor-1,4-fenylendiamin, 2,5-dimetyl-1,4-fenylendiamin, 2-chlor-5-metyl-1,4-fenylendiamin.

Pigmenty připravené postupem podle vynálezu mají široké použití, neboť vykazují velmi dobrou termostabilitu a stálost v organických rozpouštědlech v migraci a na světle. Mohou být použity například pro barvení vysokomolekulárních materiálů jako je viskóza, estery a ethery, celulózy, polyamidy, polyuretany, polyestery, polyvinylchlorid, polyetylén, polypropylen, polystyren, vrobků na základně nitrocelulózy, přírodních nebo syntetických pryskyřic jako aminoplastů, alkydových pryskyřic, fenoplastů, dále kaučuku, laků a silikonových výrobků.

Postup podle vynálezu je blíže objasněn v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Disazobarvivo připravené kopulací diazotované 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny s 1,4-bisacetacetylamin-2,5-dichlorbenzenem v molárním poměru 2:1 se působením chloračnických činidel jako je thionylchlorid, chlorid fosforitý, nebo fosgen převede na odpovídající dichlorid dikarboxylové kyseliny. 22,4 g suchého dichloridu se rozmíchá v 266 g směsi polypropylenového oleje o průměrné molekulové hmotnosti 300 a hustotě 0,83 g/cm³, přidá se 9,4 g 2-metyl-5-chloranilinu a za intenzivního míchání se suspenze zahřívá na 140 až 145 °C po dobu 4 hodin. Po této době je kondenzace skončena, produkt se izoluje filtrací a promývá horkou směsí polymerních uhlovodíků o průměrné molekulové hmotnosti 300 a hustotě 0,83 g/cm³, pak propylalkoholem nebo isopropylalkoholem nebo n-butylalkoholem a nakonec vodou. Po usušení se získá 27,4 g žlutého pigmentu.

P ř í k l a d 2

Disazobarvivo připravené kopulací diazotované 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny s 1,4-bisacetacetylamin-2,5-dimetylbenzenem v molárním poměru 2:1 se působením chloračnických činidel uvedených v příkladu 1 převede na odpovídající dichlorid dikarboxylové kyseliny. 30 g suchého chloridu se rozmíchá v 383 g polypropylenového oleje o průměrné molekulové hmotnosti 300 a hustotě 0,85 g/cm³, přidá se 12,5 g 2-metyl-5-chloranilinu a za intenzivního míchání suspenze se zahřívá na 135 až 140 °C po dobu 4 hodin. Po této době je kondenzace skončena, produkt se izoluje filtrací a promývá stejným způsobem jako v příkladu 1. Po usušení se získá 36 g žlutého pigmentu.

P ř í k l a d 3

Monoazobarvivo připravené kopulací diazotovaného 2,5-dichloranilinu s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou v molárním poměru 1:1 se působením chloračnických činidel uvedených v příkladu 1 převede na odpovídající chlorid monokarboxylové kyseliny. 16,8 g suchého chloridu se rozmíchá v 350 g směsi polypropylenového oleje o průměrné molekulové hmotnosti 300 a hustotě 0,85 g/cm³ a za intenzivního míchání se při této hodnotě udržuje 3 hodiny. Produkt se pak izoluje filtrací a promývá stejným způsobem jako v příkladu 1. Po usušení se získá 16 g červeného pigmentu.

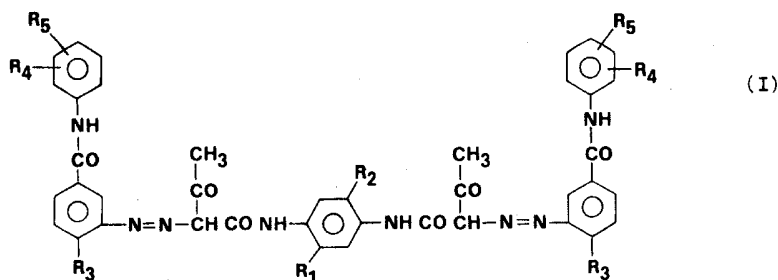
P ř í k l a d 4

8,2 g chloridu získaného působením thionylchloridu nebo fosgenu na mezibarvivo připravené kopulací diazotovaného 2-nitro-4-chloranilinu s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou se rozmíchá ve 140 g polypropylenového oleje, a za dobrého míchání se během 30 až 40 minut připustí 80 °C teplý roztok 0,9 g 1,4-fenylendiaminu v 80 g polypropylenového oleje. Po dobrém

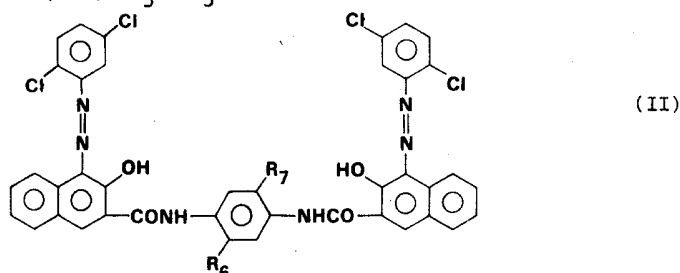
rozmíchání se suspenze vyhřeje na teplotu 140 °C a při této teplotě udržuje za míchání 4 až 6 hodin. Suspenze se za horka zfiltruje, koláč promývá horkým polypropylenovým olejem, pak propylalkoholem a nakonec vodou. Po vysušení při 80 °C se získá 8 g hnědého pigmentu ve formě měkkého prášku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

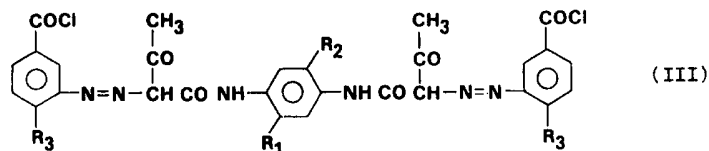
Způsob přípravy kondenzačních disazopigmentů obsahujících ve své molekule dvě až čtyři karbamidické skupiny obecného vzorce I a II,



kde R_1 , R_2 , R_4 a R_5 jsou H, Cl, CH_3 a R_3 je vodík, chlor, metyl, nebo metoxykarbonyl,



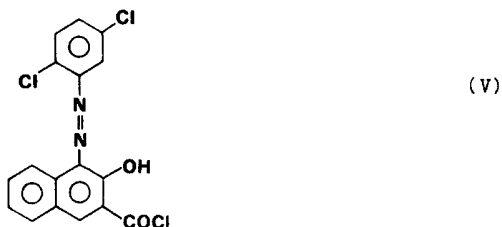
R_6 a R_7 jsou H, Cl, CH_3 , kondenzací 1 molu dichloridu dikarboxylové kyseliny obecného vzorce III



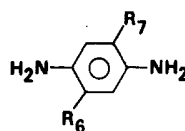
kde R_1 , R_2 a R_3 mají výše uvedený význam, se 2 moly aromatického aminu obecného vzorce IV



kde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 a R_5 mají výše uvedený význam, popřípadě kondenzací 2 molů chloridu karboxylové kyseliny vzorce V



1 molem aromatického diaminu obecného vzorce VI,



(VI)

kde R_6 a R_7 mají dříve uvedený význam, vyznačený tím, že se kondenzace provádí v prostředí polypropylenového oleje o průměrné mol. hmotnosti 200 a průměrně s obsahem nejvýše 1,5 dvojných vazby na molekulu.