

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

68072

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22a,53/00

Zgłoszono: 15.IX.1969 (P 135 827)

Pierwszeństwo: _____

MKP C09b 53/00

Opublikowano: 28.II.1974

UKI CZYTELNIKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Józef Mielicki, Janina Szwarc, Jan Kraska

Właściciel patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników, Zgierz
(Polska)

Sposób wytwarzania nowych barwników trudno rozpuszczalnych w wodzie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych barwników trudnorozpuszczalnych w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych, o ogólnym wzorze 1, w którym Ar^1 i Ar^2 oznaczają reszty aromatyczne lub heterocykliczne, nie zawierające podstawników nadających cząsteczkom barwnika rozpuszczalność, przy czym w przypadku, gdy Ar^1 i Ar^2 są resztami fenylenowymi, przynajmniej jedna z grup aminowych znajduje się w położeniu meta do ugrupowania $-NH-CO-$, a podstawniki a, b, c i d oznaczają atomy wodoru lub chlorowców, względnie jeden z podstawników a, b, c, d oznacza ewentualnie grupę nitrową.

Znane są barwniki, otrzymywane przez kondensację odpowiednich pochodnych izoindolinonu-1 z dwuaminami aromatycznymi lub heterocyklicznymi, w których grupy aminowe znajdują się bądź w tym samym pierścieniu, bądź w różnych pierścieniach, należących do układu pierścieni skondensowanych (np. pochodne karbazolu, naftalenu, antracenu) albo połączonych z sobą pojedynczym wiązaniem (benzydyna i jej pochodne) albo też oddzielonych od siebie za pośrednictwem grupy etylenowej (pochodne stilbenu), metylenowej (pochodne dwufenylometanu) względnie za pośrednictwem układu aromatycznego lub heterocyklicznego (pochodne tiazolu, oksadiazolu itp.). Spośród wymienionych wyżej barwników szczególnie dobrymi własnościami użytkowymi odznaczają się pigmenty, otrzymane przez kondensację pochodnych 4,5,6,7-tetrachloroizoindolinonu-1 z benzydyną i jej pochodnymi.

2

Sposobem według wynalazku kondensuje się pochodne izoindolinonu-1 o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza grupę iminową, atom siarki dwa atomy chloru lub dwie grupy alkoksylowe z pochodnymi aroiloamidów o ogólnym wzorze 3, w którym Ar^1 i Ar^2 mają wyżej podane znaczenie.

Reakcję kondensacji prowadzi się w środowisku rozpuszczalników organicznych, nie reagujących z wyżej wymienionymi pochodnymi izoindolinonu-1, korzystnie w środowisku węglowodorów aromatycznych, jak benzen, toluen, ksyleny itp. lub chlorowców węglowodorów, jak chloro- oraz dwu- i tróchlorobenzeny itp. W przypadku, gdy do reakcji kondensacji stosuje się pochodne izoindolinonu-1 o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza dwa atomy chloru, reakcję prowadzi się ewentualnie w obecności środka wiążącego chlorowódor, jak tlenek magnezowy, octan sodowy, węgiel wapniowy itp. W przypadku, gdy do reakcji kondensacji stosuje się pochodne izoindolinonu-1 o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza grupę iminową, atom siarki albo dwie grupy alkoksylowe, reakcję prowadzi się ewentualnie w środowisku alkoholowym z dodatkiem niewielkich ilości pirydyny lub innej aminy trzeciorzędowej albo w środowisku kwasu octowego.

Produkty reakcji kondensacji są trudno rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych i wydzielają się z masy reagującej w postaci osadu, który należy odfiltrować i przemyć, najkorzystniej nisko wrzącym rozpuszczalnikiem. W przypadku prowadzenia kondensacji w obecności środków wiążących chlorowodów odfiltrowa-

ny produkt reakcji przemywa się jeszcze dodatkowo rozcieńczonym kwasem solnym.

Sposób według wynalazku pozwala na zastąpienie w pigmentach tego typu benzydiny aroiloamidami o ogólnym wzorze 3, przy czym obecność karbonylowego atomu tlenu i atomu wodoru przy azocie w wiązaniu karbonyloimidowym —CO—NH— umożliwia powstawanie między cząsteczkami barwnika wiązań wodorowych, w związku z czym stają się one trudno rozpuszczalne i przyjmują charakter wartościowych pigmentów.

W zależności od rodzaju reszt Ar^1 i Ar^2 oraz podstawników a, b, c i d otrzymane sposobem według wynalazku pigmenty mają barwę żółtą, oranżową, czerwoną lub brunatną. Ich odporności na rozpuszczalniki są tym większe, im więcej podstawników o charakterze elektroujemnym, jak atomy chlorowców i grupy nitrowe, znajduje się w resztach izoindolinonowych oraz w resztach Ar^1 i Ar^2 .

Otrzymane sposobem według wynalazku pigmenty posiadają bardzo miękką teksturę i dla nadania im formy użytkowej wystarczy je zmielić w młynie odśrodkowym. Wynalazek ilustrują, nie ograniczając zakresu jego stosowania, następujące przykłady:

Przykład I. 38,6 g (0,2 mola) 3,3-dwumetoksyzioindolinonu-1, 22,7 g (0,1 mola) 4,3'-dwuaminobenzanilidu i 250 ml metanolu ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 8 godzin. Wydzielony produkt odsącza się, suszy i miele. Otrzymuje się 45 g żółtego pigmentu o dużej sile krycia.

Przykład II. 38,2 g (0,2 mola) 3-imino-4-nitroizoidolinonu-1, 22,7 g (0,1 mola) 3,4'-dwuaminobenzanilidu, 250 ml cykloheksanolu i 2 ml pirydyny ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 12 godzin aż do zaniku wydzielania się amoniaku. Wytrącony osad odsącza się, przemywa metanolem, suszy i miele. Otrzymuje się 50 g czerwonożółtego pigmentu o dużej sile krycia i dużej żywości barwy.

Przykład III. 68 g (0,2 mola) 3,3,4,5,6,7-sześciocloroizoidolinonu-1, 22,7 g (0,1 mola) 3,3'-dwuaminobenzanilidu i 250 ml suchego chlorobenzenu ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 8 godzin aż do zaniku wydzielania się chlorowodoru. Wytrącony pigment odsącza się, przemywa metanolem lub acetonem, suszy i miele. Otrzymuje się 72 g cytrynowo-żółtego pigmentu o bardzo dobrych trwałościach, miękkiej teksturze, dużej sile krycia i żywości barwy.

Przykład IV. 32,6 g (0,2 mola) 3-tioizoidolinonu-1, 24,1 g (0,1 mola) 3'-metylo-3,4'-dwuaminobenzanilidu i 250 ml toluenu ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 18 godzin aż do zaniku wydzielania się siarkowodoru. Wytrącony pigment odsącza się, przemywa benzenem i metanolem, suszy i miele. Otrzymuje się 46 g oranżowego pigmentu o bardzo dobrych trwałościach, miękkiej teksturze i jaskrawej barwie.

Przykład V. 56,8 g (0,2 mola) 3-imino-4,5,6,7-czterochloroizoidolinonu-1, 24,1 g (0,1 mola) 4'-metylo-4,3'-dwuaminobenzanilidu i 250 ml kwasu octowego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 12 godzin.

Wydzielony pigment odsącza się, przemywa wodą i metanolem, suszy i miele. Otrzymuje się 73 g pigmentu, barwy oranżowoczerwonej o bardzo dobrych właściwościach.

Przykład VI. 49,4 g (0,2 mola) 4-nitro-3,3-dwuchloroizoidolinonu-1, 25,5 g (0,1 mola) 4,4'-dwumetylo-3,3'-dwuaminobenzanilidu, 2 g tlenku magnezowego i 250 ml suchego o-dwuchlorobenzenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 10 godzin. Wydzielony pigment odsącza się, przemywa metanolem, a następnie rozcieńczonym (około 5%) kwasem solnym, ponownie wodą i metanolem, suszy i miele. Otrzymuje się 56 g oranżowobrunatnego pigmentu o miękkiej teksturze.

Przykład VII. 29,2 g (0,2 mola) 3-iminoizoidolinonu-1, 22,7 g (0,1 mola) 3,3'-dwuaminobenzanilidu i 250 ml butanolu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 16 godzin aż do zaniku wydzielania się amoniaku. Wytrącony pigment odsącza się, przemywa metanolem, suszy i miele. Otrzymuje się 45 g pigmentu barwy żółtej o miękkiej teksturze.

Przykład VIII. 40,4 g (0,2 mola) 3,3-dwuchloroizoidolinonu-1, 22,7 g (0,1 mola) 4,3'-dwuaminobenzanilidu i 250 ml suchego ksylenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 10 godzin aż do zaniku wydzielania się chlorowodoru. Wytrącony pigment odsącza się, przemywa metanolem lub acetonem, suszy i miele. Otrzymuje się 43 g produktu identycznego z produktem otrzymanym w przykładzie 1.

Przykład IX. 56,8 g (0,2 mola) 3-imino-4,5,6,7-czterochloroizoidolinonu-1, 27,8 g (0,1 mola) 4-(6'-amino-2'-naftoilo-amino)-aniliny ogrzewa się w ciągu 14 godzin pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia w 250 ml ksylenu. Wytrącony pigment odsącza się, przemywa wodą i metanolem, suszy i miele. Otrzymuje się 76 g czerwonooranżowego pigmentu o doskonałych trwałościach.

Przykład X. 29,2 g (0,2 mola) 3-iminoizoidolinonu-1, 22,8 g (0,1 mola) 2-(4'-aminobenzoiloamino)-6-amino-pirydyny i 250 ml etanolu ogrzewa się w ciągu 8 godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po odsączeniu, przemyciu, wysuszeniu i zmieleniu otrzymuje się 55 g pomarańczowego pigmentu, o bardzo żywym odcieniu i bardzo dobrej trwałości na światło.

Przykład XI. 38,2 g (0,2 mola) 3-imino-4-nitroizoidolinonu-1 i 27,8 g (0,1 mola) 5-(3'-aminobenzoiloamino)-1-aminonaftalenu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia w 250 ml n-butanolu w obecności 2 ml pirydyny w ciągu 10 godzin. Wydzielony pigment odsącza się, przemywa rozcieńczonym kwasem solnym, wodą i metanolem, suszy i miele. Otrzymuje się 60 g żółtobrunatnego pigmentu o bardzo dobrych właściwościach ogólnych.

Przykład XII. 56,8 g (0,2 mola) 3-imino-4,5,6,7-czterochloroizoidolinonu-1, 21,8 g (0,1 mola) 2-(4'-aminobenzoiloamino)-5-aminotrójazolu i 250 ml kwasu octowego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 10 godzin. Wydzielony produkt odsącza się, przemywa wodą i metanolem, suszy i miele. Otrzymuje się 65 g pig-

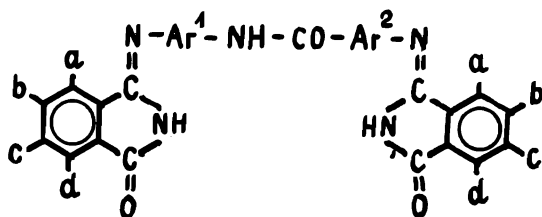
mentu barwy brunatnej z odcieniem czerwonym, o doskonałych trwałościach.

W powyższych przykładach można dowolnie zmieniać użyte do kondensacji pochodne aroiloamidów o wzorze 1, otrzymując pigmenty o różnych odcieniach. W przypadku użycia tych samych aroiloamidów o wzorze 1 otrzyma się przy postępowaniu według przykładów I, IV, VII, VIII i X identyczne produkty. Również przykłady II, VI i XI oraz przykłady III, V i IX dają identyczne produkty przy użyciu tych samych aroiloamin.

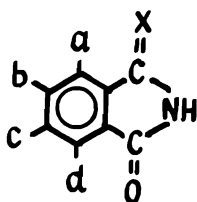
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych barwników trudno rozpuszczalnych w wodzie i w rozpuszczalnikach organicz-

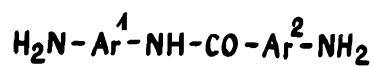
nych o ogólnym wzorze 1, w którym Ar^1 i Ar^2 oznaczają reszty aromatyczne albo heterocykliczne, nie zawierające podstawników nadających cząsteczkom barwnika rozpuszczalność, przy czym w przypadku, gdy Ar^1 i Ar^2 są resztami fenylenowymi, przynajmniej jedna z grup aminowych znajduje się w położeniu meta do ugrupowania $-NH-CO-$, a podstawniki a, b, c i d oznaczają atomy wodoru lub chlorowców względnie jeden z podstawników a, b, c i d oznacza ewentualnie grupę nitrową, na drodze kondensacji pochodnych izoindolinonu-1 z pochodnymi aroiloamidów, **znamienny tym**, że jako pochodne izoindolinonu-1 stosuje się związki o ogólnym wzorze 2, w którym X oznacza grupę iminową, atom siarki, dwa atomy chloru lub dwie grupy alkoksylowe, a jako pochodne aroiloamidów stosuje się związki o ogólnym wzorze 3, w którym Ar^1 i Ar^2 mają wyżej podane znaczenie.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3