

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67746

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22a,43/00

Zgłoszono: 08.IX.1969 (P 152 767)

Pierwszeństwo: _____

MKP C09b 43/00

Opublikowano: 16.VII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Wiesław Haładaj, Elżbieta Rybak, Maria Haładaj, Julitta Korzeniowska

Właściciel patentu: Wolskie Zakłady Przemysłu Barwników, Wola Krzysztoporska (Polska)

Sposób wytwarzania pigmentów organicznych do barwienia tworzyw sztucznych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania pigmentów organicznych do barwienia tworzyw sztucznych o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza rodnik 3,3'-dwumetoksy-4,4'-dwufenylenowy, 1,4-fenylenowy, 2-metylo-1,3-fenylenowy, 2,5-dwuchloro-1,4-fenylenowy, 2-chloro-5-metylo-1,4-fenylenowy, 6-metylo-1,3-fenylenowy, B oznacza podstawnik 2-chlorofenylo-5, 3-chlorofenylo-5, 2-karbometoksyfenylo-5, 2-karboetoksyfenylo-5, 2-metylo-3-chlorofenylo-5, 2-metylo-5-chlorofenylo-5, 2-metylo-6-chlorofenylo-5, 2,5-dwuchlorofenylo-5, 2-metoksy-4-chloro-5-metylofenylo-5, 4-chloro-2,5-dwumetoksyfenylo-5.

Jako wyjściowe produkty do syntezy wymienionych pigmentów organicznych stosowane są barwniki monoazokarboksylo-5, w którym B ma wyżej podane znaczenie, otrzymane w znany sposób na drodze reakcji sprzęgania z dwuazowanymi amin aromatycznych szeregu benzenowego jak 1-amino-2-chlorobenzen, 1-amino-3-chlorobenzen, 1-amino-2-karbometoksybenzen, 1-amino-2-karboetoksybenzen, 1-amino-2-metylo-3-chlorobenzen, 1-amino-2-metylo-5-chlorobenzen, 1-amino-2-metylo-6-chlorobenzen, 1-amino-2,5-dwuchlorobenzen, 1-amino-2-metoksy-4-chloro-5-metylobenzen, 1-amino-4-chloro-2,5-dwumetoksybenzen, 1-amino-2,4-dwumetylobenzen z kwasem 2-hydroksy-3-naftoesowym.

Stwierdzono, że otrzymuje się szereg pigmentów organicznych o różnych kolorach, jeżeli barwniki monoazokarboksylo-5 o ogólnym wzorze 2 w którym B ma wyżej podane znaczenie, podda się reakcji z chlorkiem tionylu, a otrzymany chlorek barwnika monoazokarbo-

2

ksylo-5 o ogólnym wzorze 3, w którym B ma wyżej podane znaczenie, podda się reakcji kondensacji z 3,3'-dwumetoksy-4,4'-dwaaminodwufenylenem z 1,4-dwaaminobenzenem, z 2-metylo-1,3-dwaaminobenzenem, z 2,5-dwuchloro-1,4-dwaaminobenzenem, z 2-chloro-5-metylo-1,4-dwaaminobenzenem z 6-metylo-1,3-dwaaminobenzenem.

Sposób według wynalazku polega na tym, że barwnik o ogólnym wzorze 2, w którym B ma wyżej podane znaczenie, w środowisku bezwodnego chlorobenzenu traktuje się chlorkiem tionylu, stosując na 1 mol barwnika 1,02 — 1,4 mola chlorku tionylu.

Proces prowadzi się w temperaturze 70°—80°C w ciągu 1—3 godzin przy ciągłym mieszanii produktu reakcji. Do otrzymanego produktu wprowadza się 0,48 mola bezwodnego roztworu chlorobenzenu dwuaminy takiej jak 3,3'-dwumetoksy-4,4'-dwaaminodwufenyl, 1,4'-dwaaminobenzen, 2-metylo-1,3-dwaaminobenzen, 2,5-dwuchloro-1,4-dwaaminobenzen, 2-chloro-5-metylo-1,4-dwaaminobenzen, 6-metylo-1,3-dwaaminobenzen, w obecności środka wiążącego wydzielający się w reakcji chlorowódór i dwutlenek siarki i przyspieszający tę reakcję, korzystnie mocznika w ilości 0,1—0,8 mola. Proces kondensacji prowadzi się w ciągu kilku godzin w temperaturze 70°—80°C, a następnie w temperaturze 130°C przez dalsze 5—8 godzin. Po czym utworzony pigment odsącza się, myje, suszy i rozdrabnia.

Zaletą sposobu według wynalazku jest krótki czas prowadzenia procesu, stosowanie niskiej temperatury

przy reakcji chlorku tionylu z barwnikiem monoazokarboksylowym, a ich korzystny stosunek, to jest 1,02 — 1,4 mola chlorku tionylu na 1 mol barwnika, pozwala na pominięcie uciążliwego procesu próżniowej destylacji nadmiaru chlorku tionylu. Stosowanie łagodnych parametrów przy prowadzeniu reakcji chlorku tionylu z barwnikiem monoazokarboksylowym umożliwia omińnięcie pracochłonnych czynności przy krystalizacji, sączeniu i suszeniu chlorku kwasowego barwnika dając produkt bez zanieczyszczeń i zsmoleń o dobrej wydajności.

Otrzymane sposobem według wynalazku pigmenty organiczne wykazują bardzo dobrą odporność na działanie światła, wysokie temperatury, migrację i mogą być stosowane do barwienia tworzyw sztucznych termoplastycznych i termoutwardzalnych, a ponadto do wytwarzania farb i lakierów o dużej odporności termicznej.

W przytoczonym niżej przykładzie, przedstawionym celem objaśnienia, lecz nie ograniczenia wynalazku, opisano syntezę pigmentów organicznych do barwienia tworzyw sztucznych.

Przykład. Do 170 części wagowych bezwodnego chlorobenzenu wprowadza się 15,5 części wagowych wysuszonego barwnika monoazokarboksylowego otrzymanego uprzednio na drodze sprzęgania zdwuazowanych 6,4 części wagowych 1-amino-2-chlorobenzenu z 9,5 częściami wagowymi kwasu 2-hydrokso-3-naftoesowego. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury wrzenia rozpuszczalnika i oddestylowuje około 40 części wagowych chlorobenzenu wraz z resztkami wody zawartej we wprowadzonym do procesu barwniku. Do pozostałości dodaje się 0,2 części wagowej dwumetyloformamidu i chłodzi się do temperatury 75°C stale mieszając. Następnie wlewa się 7,0 części wagowych chlorku tionylu. Masę reakcyjną utrzymuje się w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 70°—80°C. W międzyczasie przygotowuje się w 400 częściach wagowych chlorobenzenu roztwór 2,3 części wagowych p-fenilenodwuaminy. Mieszaninę podgrzewa się mieszając do całkowitego rozpuszczenia dwuaminy.

Roztwór dwuaminy wlewa się do zawiesiny chlorku barwnika kwasowego podczas mieszania, następnie wsypuje się 0,2 części wagowych suchego mocznika. Po czym mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 70°—80°C, stale mieszając w ciągu 4 godzin. Po tym czasie dodaje się następną porcję 0,2 części wagowych mocznika, stopniowo w ciągu 1 godziny podnosi się temperaturę masy reakcyjnej do 130°C i w tej temperaturze miesza się ją w ciągu 6 godzin. Po ukończeniu reakcji kondensacji utworzony pigment odsącza się, osad zawraca się, myje wrzącym chlorobenzenem do uzyskania bezbarwnego przesączu, następnie myje się go wrzącym etanolem i wrzącą wodą. Otrzymany pigment koloru czerwonego, suszy się w temperaturze 70°C i rozdrabnia. Uzyskuje się 13,5 części wagowych pigmentu.

Poniższa tablica obejmuje pigmenty organiczne, które otrzymuje się w podany w przykładzie sposób, jeżeli dwuazowzwiązek otrzymany przez zdwuazowanie aminy podanej w I kolumnie, podda się reakcji sprzęgania z kwasem 2-hydrokso-3-naftoesowym, a otrzymany barwnik monoazokarboksylowy podda się reakcji z chlorkiem tionylu i uzyskany chlorek barwnika monoazokarboksylowego podda się reakcji kondensacji z dwuaminą

szeregu aromatycznego podaną w kolumnie II. Natomiast w kolumnie III podano kolory wybarwień polichlorku winylu odpowiednimi pigmentami.

Tablica

wybarwień polichlorku winylu pigmentami organicznymi otrzymanymi sposobem według wynalazku

Lp	Monoamina do zdwuazowania	Dwuamina przy reakcji kondensacji	Wybarwienie polichlorku winylu
	I	II	III
1	1-amino-2-metoksy-4-chloro-5-metylobenzen	2-chloro-5-metylo-1,4-dwuaminobenzen	czerwień
2	1-amino-2,4-dwumetylobenzen	2-chloro-5-metylo-1,4-dwuaminobenzen	czerwień
3	1-amino-2,4-dwumetylobenzen	3,3'-dwumetoksy-4,4'-dwuaminodwufenyl	czerwień
4	1-amino-2,4-dwumetylobenzen	1,4-dwuaminobenzen	czerwień
5	1-amino-2-chlorobenzen	2-chloro-5-metylo-1,4-dwuaminobenzen	brunat
6	1-amino-2-chlorobenzen	6-metylo-1,3-dwuaminobenzen	czerwony brunat
7	1-amino-2-chlorobenzen	1,4-dwuaminobenzen	szkarłat
8	1-amino-2-karbometoksybenzen	6-metylo-1,3-dwuaminobenzen	oranż
9	1-amino-2-karbometoksybenzen	2-chloro-5-metylo-1,4-dwuaminobenzen	brunat
10	1-amino-2-karbometoksybenzen	1,4-dwuaminobenzen	czerwień
11	1-amino-2-karboetoksybenzen	2-chloro-5-metylo-1,4-dwuaminobenzen	brunat
12	1-amino-2-karboetoksybenzen	6-metylo-1,3-dwuaminobenzen	oranż
13	1-amino-2,5-dwuchlorobenzen	6-metylo-1,3-dwuaminobenzen	brunat
14	1-amino-2,5-dwuchlorobenzen	2-metylo-5-chloro-1,4-dwuaminobenzen	oranż
15	1-amino-2,5-dwuchlorobenzen	1,4-dwuaminobenzen	czerwień
16	1-amino-3-chlorobenzen	2-chloro-5-metylo-1,4-dwuaminobenzen	brunat

C. d. tablicy

17	1-amino-3-chlorobenzen	6-metylo-1,3-dwuaminobenzen	brunat
18	1-amino-2-metylo-3-chlorobenzen	6-metylo-1,3-dwuaminobenzen	orańszkariatny
19	1-amino-2-metylo-3-chlorobenzen	2-chloro-5-metylo-1,4-dwuaminobenzen	czerwień brunatna
20	1-amino-2,5-dwumetoksy-4-chlorobenzen	6-metylo-1,3-dwuaminobenzen	fiolet bordowy
21	1-amino-2,5-dwumetoksy-4-chlorobenzen	2-chloro-5-metylo-1,4-dwuaminobenzen	marron
22	1-amino-2,5-dwumetoksy-4-chlorobenzen	1,4-dwuaminobenzen	fiolet
23	1-amino-2,5-dwumetoksy-4-chlorobenzen	3,3'-dwumetoksy-4,4'-dwuamino-dwufenyl	fiolet
24	1-amino-2-metylo-5-chlorobenzen	2-chloro-5-metylo-1,4-dwuaminobenzen	czerwień brunatna
25	1-amino-2-metylo-5-chlorobenzen	6-metylo-1,3-dwuaminobenzen	orańszkariatny
26	1-amino-2-metylo-6-chlorobenzen	3,3'-dwumetoksy-4,4'-dwuamino-dwufenyl	czerwień
27	1-amino-2-metylo-6-chlorobenzen	1,4-dwuaminobenzen	czerwień
28	1-amino-2-metylo-6-chlorobenzen	2-chloro-5-metylo-1,4-dwuaminobenzen	czerwień brunatna
29	1-amino-2-metylo-6-chlorobenzen	6-metylo-1,3-dwuaminobenzen	orańszkariatny
30	1-amino-2-chlorobenzen	2,5-dwuchloro-1,4-dwuaminobenzen	brunat
31	1-amino-2-karbometoksybenzen	2,5-dwuchloro-1,4-dwuaminobenzen	szkariat
32	1-amino-2-metylo-5-chlorobenzen	2,5-dwuchloro-1,4-dwuamino benzen	czerwień

C. d. tablicy

5	33	1-amino-2-chlorobenzen	2-metylo-1,3-dwuaminobenzen	brunat
	34	1-amino-2-karbometoksybenzen	2-metylo-1,3-dwuaminobenzen	orańszkariatny
	35	1-amino-2-karboetoksybenzen	2-metylo-1,3-dwuaminobenzen	orańszkariatny
10	36	1-amino-2,5-dwuchlorobenzen	2-metylo-1,3-dwuaminobenzen	brunat
15	37	1-amino-2-metylo-3-chlorobenzen	2-metylo-1,3-dwuaminobenzen	orańszkariatny

Zastrzeżenie patentowe

20 Sposób wytwarzania pigmentów organicznych do barwienia tworzyw sztucznych o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza rodnik 3,3'-dwumetoksy-4,4'-dwufenylenowy, 1,4-fenylenowy, 2-metylo-1,3-fenylenowy, 2,5-dwuchloro-1,4-fenylenowy, 2-chloro-5-metylo-1,4-fenylenowy albo 6-metylo-1,3-fenylenowy, B oznacza podstawnik 2-chlorofenyłowy, 3-chlorofenyłowy, 2-karbometoksyfenyłowy, 2-karboetoksyfenyłowy, 2-metylo-3-chlorofenyłowy, 2-metylo-5-chlorofenyłowy, 2-metylo-6-chlorofenyłowy, 2,5-dwuchlorofenyłowy, 2-metoksy-4-chloro-5-metofenyłowy, 4-chloro-2,5-dwumetoksyfenyłowy, 2,4-dwumetylofenyłowy, **znamienny tym**, że 1 mol barwnika monoazokarboksyłowego o wzorze ogólnym 2, w którym B ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji

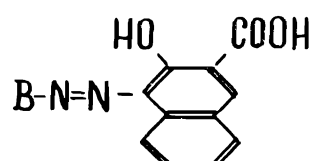
25 w temperaturze 70°—80°C w ciągu 1—3 godzin z chlorkiem tionylu w środowisku bezwodnego chlorobenzenu, stosując na 1 mol barwnika 1,02 — 1,4 mola chlorku tionylu, po czym otrzymany chlorek barwnika monoazokarboksyłowego poddaje się kondensacji z 0,48 mola 3,3'-dwumetoksy-4,4'-dwuaminodwufenylu lub 1,4-dwuaminobenzenu lub 2-metyl-1,3-dwuaminobenzenu lub 2,5-dwuchloro-1,4-dwuaminobenzenu lub 2-chloro-5-metylo-1,4-dwuaminobenzenu lub 6-metylo-1,3-dwuaminobenzenu rozpuszczonym w chlorobenzenu w obecności

30 środka wiążącego wydzielający się w reakcji chlorowódór i dwutlenek siarki i przyspieszającego tę reakcję, korzystnie mocznika, w temperaturze 70—80°C w ciągu około 5 godzin, a następnie w temperaturze 130°C przez dalsze 5—8 godzin, po czym utworzony związek

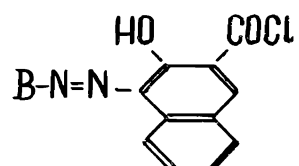
35 o wzorze 1 filtruje się, przemywa, suszy i rozdrabnia znany sposobem.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3