



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 206 867

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 31 05 79
(21) PV 3746-79

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 09 B 43/124

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 02 84

(75)

Autor vynálezu

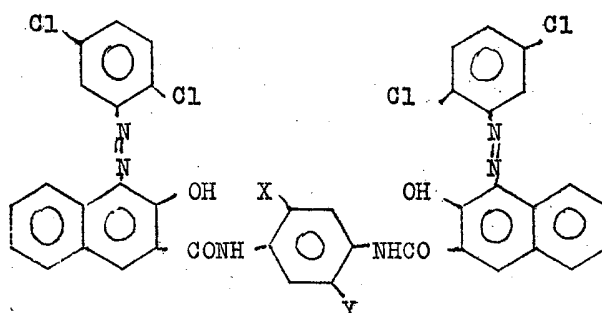
CHLOST MILAN ing., PARDUBICE, KALOUSKOVÁ VĚRA, SEMÍN, LUSTIG JIŘÍ ing.,
PALLA KAREL ing., PARDUBICE, PSOTKA MIROSLAV ing., POPKOVICE
a SOTONA VLADIMÍR ing., PARDUBICE

(54)

Způsob výroby azokondenzačních barviv

1

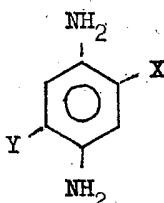
Vynález se týká způsobu výroby azokondenzačních barviv obecného vzorce I červených odstínů, která jsou nerozpustná v organických rozpouštědlech a vodě, a nemigrují v plastických hmotách,



I.

kde X, Y značí atom vodíku nebo chloru.

Často používaným způsobem výroby těchto cenných azokondenzačních pigmentů je kondenzace chloridu 1-(2,5'-dichlorfenylazo)-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny s polovičním molárním množstvím aromatického 1,4-diaminu obecného vzorce II



II.

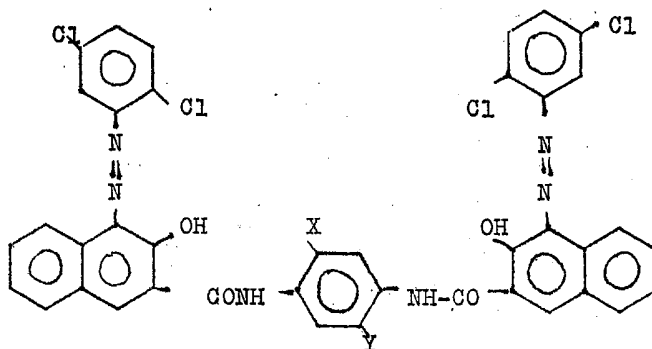
kde X, Y (značí) mají shora uvedený význam. Tyto kondenzace se provádějí v prostředí bezvodých inertních rozpouštědel, za zvýšené teploty, dobrého míchání a za eventuální přítomnosti katalyzujících látek, jako jsou dimethylformamid, terciární aminy, kvarterní báze aminů. Používaná rozpouštědla jsou aromatické uhlovodíky, jako například benzen, toluen, xyleny, dále chlorované aromatické uhlovodíky jako chlorbenzen, dichlorbenzeny, trichlorbenzeny dále například nitrobenzen a jiné.

Používané kondenzační teploty jsou pod teplotou varu příslušných rozpouštědel, převážně 70 až 150 °C. Někdy se používá k urychlení reakce přidavku činidel pohlcujících chlo- rovodík vznikající při kondenzaci, například octanu sodného bezvodého, kyselého uhličitanu sodného, uhličitanu sodného nebo organických bází jako je pyridin.

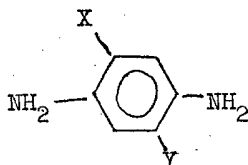
Chlorid azobarviva pro kondenzační reakci se získává působením například thionylchloridu, fosgenu, chloridu fosforitého, chloridu fosforečného, popřípadě za přítomnosti katalyzátorů stejných jako pro kondenzaci. Také rozpouštědla jsou obdobná. Chlorid azobarviva se může do kondenzační reakce přidávat buď přímo v podobě reakční směsi po chloridaci, nebo izolovaný.

Kondenzace chloridu azobarviva a diaminem není nikdy zcela jednoznačná, dochází k tvorbě vedlejších barviv, například k vzájemným kondenzacím nebo k hydrolyze chloridu azobarviva zpět na azobarvivo. Reakce probíhá převážně v heterogenní fázi, protože chlorid azobarviva má dosti omezenou rozpustnost v daných rozpouštědlech, a proto je kondenzace i dost pomalá. Aby se urychlila, používá se jednak velkých zředění, čímž však klesá kapacita zařízení, dále vyšších teplot, čímž se však urychlují i vedlejší reakce a dále speciálních rychloběžných míchadel, čímž stoupají nároky na aparaturu. Přísné nároky se rovněž kladou na absolutní bezvodost používaných rozpouštědel, aby nedocházelo k nežádoucí hydrolyze. Regenerace těchto rozpouštědel je velmi obtížná pro jejich velká množství, dále pro vysoké požadavky na jejich čistotu a bezvodost, a konečně i proto, že po kondenzaci obsahují značné podíly pohlcených kyselých látek a plynů korodujících zařízení. Přes všechna tato opatření není barvivo po kondenzacích zcela jednotné a je třeba je čistit. K tomu účelu se filtruje a za horka promývá velkými množstvími rozpouštědel. Filtrace je zpravidla zdlouhavá a promývání nedokonalé pro obtížně filtrující formu vytvořeného pigmentu. Zařízení pro filtraci z rozpouštědel za horka jsou drahá a náročná na obsluhu a opravy.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob výroby azokondenzačních barviv obecného vzorce I



kde X, Y značí atom vodíku nebo chloru kondenzací chloridu 1-(2', 5''-dichlorfenylazo)-2'-hydroxynaftoové kyseliny v molárním poměru 1 : 0,45 až 1 : 0,60 s aromatickým aminem obecného vzorce II



II.

kde X, Y mají shora uvedený význam, za současného přidávání prostředků vázajících kyselinu jako hydroxidu, uhličitanu nebo kyselého uhličitanu sodného nebo draselného, jehož podstata spočívá v tom, že se kondenzace provádí ve vodné suspenzi při teplotách 0 až 50 °C a pH 3 až 9, s výhodou při teplotě 5 až 25 °C a pH 4 až 7. Kondenzaci je možno provádět také za přítomnosti organických inertních rozpouštědel, jako aromatických uhlovodíků benzenu, toluenu, xylenů, chlorovaných uhlovodíků, alifatických esterů jako etylacetátu nebo za přítomnosti neionogenních dispergátorů, jako kondenzačních produktů etylenoxidu s vyššími mastnými alkoholy nebo alkylfenoly. Rovněž je možno přidávat látky pomáhající udržovat žádané rozmezí pH, jako octany či fosforečnany alkalických kovů. Po kondenzaci se eventuálně přítomné rozpouštědlo odstraní azeotropickou destilací, barvivo se odfiltruje z vodné suspenze a suší nebo podrobí dalšímu čištění.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že kondenzace probíhá ve vodném prostředí a nikoliv v přísně bezvodém, jak se dosud provádí, při nízkých teplotách, přičemž průběh kondenzace je rychlý a téměř jednoznačný. Objem zařízení je ekonomicky využit, je možno použít běžně dostupných aparátů a míchadel bez velkých nároků na korozní odolnost. Postupem podle vynálezu odpadá regenerace rozpouštědel a nebo je součástí vlastní kondenzace, odpadá destilace za účelem odvodnění rozpouštědel. Filtrace z vodného prostředí probíhá rychle a je možno použít běžné filtrační zařízení.

Při kondenzaci není nutno užívat speciální hermetizované aparáty, protože nedochází k nepříjemným a zdravotně závadným kyselým exhalacím.

Rovněž eventuální dodatečná úprava zahříváním v rozpouštědlech a následující filtrací ke zvýšení koloristické vydatnosti a odstranění stopových nečistot probíhá dobře a rychle bez nároku na korozně odolné zařízení.

Pro objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení:

Příklad 1

K suspenzi chloridu 1-(2', 5''-dichlorfenylazo)-2'-hydroxy-3-karbonové kyseliny, vzniklé reakcí 38,6 g sodné soli 1-(2', 5''-dichlorfenylazo)-2'-hydroxy-3-karbonové kyseliny (0,1 g mol) s thionylchloridem ve 300 ml toluenu se při 20 až 25 °C připustí roztok 7,2 g (0,05 g mol) 2-chlor-1,4-fenylendiaminu a 27 g octanu sodného ve 140 ml vody. Po smíchání se suspenze zvolna alkalizuje pomocí 56 ml 10 N NaOH na pH 5 až 6. Při této teplotě a pH se reakční směs 2 hod. míchá, vyhřeje se k varu, vaří 1 hod. pod zpětným chladičem, potom se azeotropicky oddestiluje toluen. Během destilace toluenu se připouští 200 ml vody tak, aby suspenze

byla dobře míchatelná. Po oddestilování veškerého toluenu se vodná suspenze ochladí na 80 °C, barvivo se odfiltruje a promyje horkou vodou. Získá se 60 g pasty s obsahem 39 g sušiny červeného azokondenzačního pigmentu. Pastu je možno vnést přímo například do etanolu k úpravě podle AO č. 177 736. Barvivo obsahuje při chromatografickém stanovení pouze velmi málo barevných příměsí rozpustných v organických rozpouštědlech.

Příklad 2

Provedení a násada jako v příklad 1).

Místo roztoku 2-chlor-1,4-fenylendiaminu se však použije roztok 4,9 g 1,4-fenylendiaminu (0,045 mmol) a 27 g octanu sodného ve 250 ml vody. Získá se 65 g pasty s obsahem 32 g sušiny červeného pigmentu poněkud žlutějšího odstínu než v příklad 1).

Příklad 3

Provedení a násada jako v příkladě 1).

Místo roztoku 2-chlor-1,4-fenylendiaminu a octanu sodného ve vodě se použije roztok 10,6 g 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu (0,06 mmol) a 38 g fosforečnanu sodného terciárního krystalického ve 250 ml vody. Získá se 70 g pasty s obsahem 40 g červeného azokondenzačního pigmentu poněkud modřejšího odstínu než v příkladě 1 .

Příklad 4

3,87 g suchého chloridu 1-(2,5'-dichlorfenylazo)-2-hydroxy-3-karbonové kyseliny (0,01 molu) se vnese do roztoku 0,8 g 2-chlor-1,4-fenylendiaminu (0,0056 mmol) s přísadou 0,2 g kondenzačního produktu etylenoxidu s nonylfenolem, vytemperovaného na 50 °C a pomocí 2,5 N roztoku sody dávkovaného titračním zařízením se udržuje pH 3 až 4. Když suspenze přestane spotřebovávat sodu k neutralizaci uvolňované HCl, je kondenzace skončena, červené azokondenzačního barvivo se ze suspenze odfiltruje, promyje horkým dimetylformamidem a vodou, a usuší. Získá se 1,8 g azokondenzačního barviva stejné konstituce a vlastností jako v příkladě 1).

Příklad 5

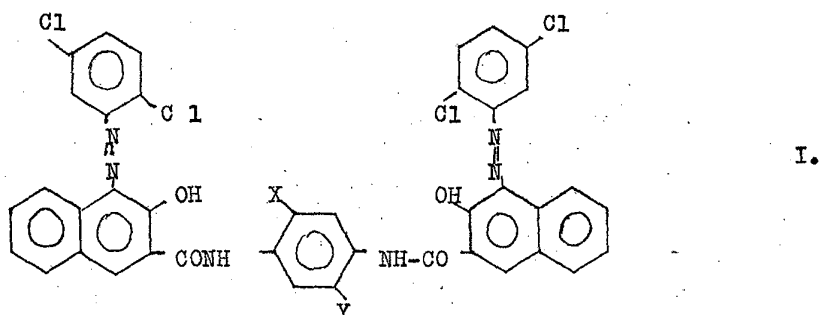
3,87 g suchého chloridu 1-(2,5'-dichlorfenylazo)-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny (0,01 molu) se vnese do emulze 0,8 g 2-chlor-1,4-fenylendiaminu (0,0056 mmol) v 15 ml vody a 15 ml etylacetátu s přísadou 0,5 g kondenzačního produktu etylenoxidu s laurylalkoholem, vytemperované na 0 až 5 °C a pomocí 5 N roztoku louhu dávkovaného nitračním zařízením se udržuje pH 8 až 9. Když disperze přestane spotřebovávat louh k neutralizaci je kondenzace skončena, reakční směs se naředí 200 ml etanolu, barvivo se odfiltruje a usuší. Získá se 3,5 g červeného azokondenzačního barviva obdobné konstituce a vlastností jako v příkladě 1).

Příklad 6

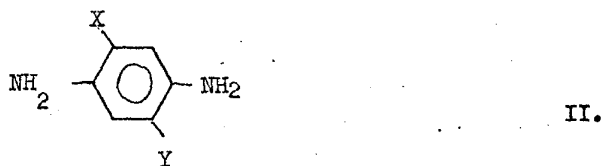
Násada, postup a výsledek obdo bný jako v příkladě 5), místo etylacetátu použito 10 ml o-dichlorbenzenu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby azokondenzačních barviv obecného vzorce I.



kde X, Y značí atom vodíku nebo chloru kondenzací chloridu 1-(2,5'-dichlorfenylazo)-2-hydroxynaphtoové kyseliny v molárním poměru 1 : 0,45 až 1 : 0,60 s aromatickým aminem obecného vzorce II.



kde X, Y značí atom vodíku nebo chloru, za současného přidávání prostředků vázajících kyselinu jako hydroxidu, uhličitanu nebo kyselého uhličitanu sodného nebo draselného, popřípadě za přítomnosti inertních organických rozpouštědel jako aromatických uhlovodíků benzenu, toluenu, xylenu, chlorovaných uhlovodíků a alifatických esterů jako etylacetátu, vyznačující se tím, že se kondenzace provádí ve vodné suspenzi při teplotách 0 až 50 °C a pH 3 až 9, s výhodou při teplotě 5 až 25 °C a pH 4 až 7, popřípadě za přítomnosti neionogenních dispergátorů jako například kondenzačních produktů etylenoxidu s vyššími mastnými alkoholy nebo alkylfenoly a/nebo za přítomnosti látek pomáhajících udržovat žádané rozmezí pH jako například octanů nebo fosforečnanů alkalických kovů.