



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262171
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 B 45/16

(22) Přihlášeno 20 08 87

(21) (PV 6117-87.1)

(40) Zveřejněno 15 07 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

CHUDINA MIROSLAV ing., KOZUBEK VLADIMÍR ing.,
PAVLÍKOVÁ JARMILA ing., SUK JIŘÍ, ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy modrého symetrického 1 : 2 chromitého komplexu azobarviva

1

2

Řešení spadá do oblasti metalokomplexních barviv pro vlnu a PAD.

Podstatou řešení je vedení azokopulační reakce za přítomnosti 75 až 90 molů vody v kopulační suspenzi a chromace se provede tak, že se ke kopulační suspenzi přidá vodný roztok 1 až 2 molů redukujících cukrů, vztaženo na 1 mol 1-diazo-2-hydroxy-4-naftalensulfokyseliny, a po zamíchání se vnese alkalický, vodný roztok šestimocného chromu ve formě CrO_4^{2-} při 80 až 100 °C v průběhu 1 až 2 hodin.

Vynález se týká způsobu přípravy symetrického 1 : 2 chromitého komplexu azobarviva 2-hydroxy-4-naftalensulfokyselina-1-azo-1'-(2'-hydroxynaftalen), dále jen DNSK → 2N, používaného jako modré barvivo pro vlnu a PAD.

Uvedené barvivo se dosud vyrábí několika způsoby. Nejstarší způsob vychází z chromace polobarviva DNSK → 2N disalicylchromátem sodným, draselným a/nebo amonným. Další způsob používá pro chromaci chromačního činidla připraveného reakcí alk. dvojchromanu s kyselinou šťavelovou.

Nevýhodou prvního způsobu, který šetří polobarvivo DNSK → 2N před oxidací, je ekonomicky i technologicky náročná příprava disalicylchromátu pro chromaci.

Nevýhodou druhého způsobu je jen částečná redukce šestimocného chromu na trojmocný, což má za následek snížení výtěžku chromace, přičemž jak bylo nyní zjištěno, zvýšeným dávkováním redukčních činidel (kys. šťavelová) přechází část trojmocného chromu do stálých komplexů, které se vlastní chromace neúčastní. Tato skutečnost dovedena do důsledku znamená buď nižší výtěžek chromace, nebo zvýšení obsahu chromu v odpadních vodách.

Britský patent č. 758 016 neuvádí postup přípravy předmětného barviva, ale obecně popisuje přípravu 1 : 2 chromitých komplexů barviv, obsahujících skupiny schopné chromace, chromací chromany za přítomnosti redukujících cukrů v alkalickém prostředí. V příkladové části je doložen pouze způsob, při kterém je pro chromaci používán dvojchroman, který je dávkován současně s redukujícím cukrem do alkalického roztoku barviva, přičemž autoři předpokládají, že dvojchroman nejprve přejde na chroman a tento se potom pomocí přítomného cukru redukuje na trojmocný chrom, který se účastní tvorby komplexu barviva.

Bylo zjištěno, že tento postup je pro některé skupiny barviv nevhodný. Polobarvivo DNSK → 2N je barvivo z té skupiny o,o'-di-hydroxyazobarviv, která v alkalickém prostředí velmi snadno podléhají oxidaci vzdušným kyslíkem. Při této oxidaci dochází ke štěpení molekuly, při kterém azoskupina přechází na pasivní komponentu a aktivní komponenta přechází za odštěpení sulfoskupiny na chinoidní strukturu. Proto je postup chromace, popsáný v BP č. 758 016 pro polobarvivo DNSK → 2N nevhodný, neboť aby se předešlo oxidaci chromovaného barviva a dvojchroman byl spolehlivě převeden na chromanové ionty, které představují daleko slabší oxidační činidlo, je zde používán pětinásobný přebytek hydroxidu. Tento přebytek hydroxidu vytváří prostředí, ve kterém je polobarvivo DNSK → 2N snadno atakováno jak vzdušným kyslíkem, tak i dvojchromanovými ionty.

Dále bylo zjištěno, že snižováním přebytku hydroxidu až na potřebné 2 ekvivalenty, nedojde v případě polobarviva DNSK → 2N

k výraznému zlepšení výtěžku a připravené barvivo obsahuje vysoký podíl nerozpustných produktů oxidace.

Ve spisu DOS č. 2 913 719 je popsán způsob přípravy 1 : 2 metalokomplexních barviv chromací příslušných azobarviv pomocí $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ za přítomnosti redukujících cukrů, při pH nižším než 9. Nevýhodou tohoto postupu je skutečnost, že vlastní chromaci je nutno provádět v prostředí, obsahujícím organická rozpouštědla (alkoholy, étery a estery).

Nyní bylo nalezeno, že uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy symetrického 1 : 2 chromitého komplexu azobarviva 2-hydroxy-4-naftalensulfokyselina-1-azo-1'-(2'-hydroxynaftalen) ve slabě kyselém až silně alkalickém prostředí za přítomnosti iontů NH_4^+ a Zn^{2+} při teplotě 40 až 70 °C a následnou chromací vzniklého azobarviva ekvimolárním množstvím šestimocného chromu za přítomnosti redukujících cukrů při teplotě 80 až 100 °C po dobu 1 až 2 hodin, podle vynálezu tím, že kopulační směs obsahuje 75 až 90 molů vody na 1 mol 1-diazo-2-hydroxy-4-naftalensulfokyseliny a chromace se provede tak, že se ke kopulační suspenzi přidá vodný roztok 1 až 2 molů redukujících cukrů, vztaženo na 1 mol 1-diazo-2-hydroxy-4-naftalensulfokyseliny a po důkladném zamíchání se vnese alkalický vodný roztok šestimocného chromu ve formě iontů CrO_4^{2-} . S výhodou lze řídit dobu ohřevu reakční směsi, na teplotu chromace, po přidání roztoku chromanu, v intervalu 30 až 50 minut.

Výhody postupu podle vynálezu spočívají ve zvýšení výtěžku chromace a zlepšení některých vlastností finálního barviva, jako je rozpustnost a vytažlivost. V porovnání s postupem využívajícím chromačního činidla na bázi dvojchromanu a kyseliny šťavelové lze dosáhnout zvýšení výtěžku chromace o 10 až 15 %.

Příklad 1

50 g 100 % DNSK se rozmíchá ve 140 ml vody a neutralizuje přídavkem 7,6 ml NaOH a 20 ml 20% čpavku. K připravenému roztoku diaza se přidají 2 g ZnCl_2 a po promíchání se přileje 90 °C teplý roztok 2-naftolu, připravený rozpuštěním 32 g 2-naftolu v 90 ml vody, přídavkem 20 ml NaOH 10N. Kopulační suspenze se míchá 1,5 hodiny při 50 °C a pak se přidá roztok redukujících cukrů, připravených hydrolýzou 34,2 g sacharózy v 80 ml vody krátkým provařením s 10 ml HCl 2,5N. Po krátkém promíchání se k reakční směsi připustí roztok chromanu, připravený z 15,52 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ rozpuštěného v 80 ml vody a převedeného na chroman přídavkem 11 ml NaOH 10N. Během 30 minut se reakční směs vyhřeje na teplotu 90 až 95 °C a na této teplotě se udržuje po dobu 1 hod. Zasušením vzniklého roztoku

bylo získáno 147 g silného barviva vybarvujícího vlnu a PAD modrým odstínem.

Příklad 2

50 g 100 % DNSK se rozmíchá ve 190 ml vody a neutralizuje přídavkem 23 ml NaOH 10N. K roztoku se přidá 6 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 1 g ZnCl_2 , po důkladném rozmíchání se přileje roztok 2-naftolu, připravený stejně jako v příkladu 1 a ihned po přídavku 2-naftolu

se k reakční směsi přisype 12,5 g NaCl. Kopulace se nechá probíhat 1 hod. při 60 °C potom se přidá 35 g glukózy, rozpuštěné ve 100 ml vody a po promíchání roztok chromanu, připravený rozpuštěním 15,52 gramu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ v 80 ml vody a převedeným na chroman, přídavkem 11 ml NaOH 10N. Během 30 minut teplota zvýšena na 90 °C a udržována 1,5 hod. Po izolaci vysušením získáno 167 g silného modrého barviva.

PŘEDMET VYNALEZU

1. Způsob přípravy modrého, symetrického, 1 : 2 chromitého komplexu azobarviva 2-hydroxy-4-naftalensulfokyselina-1-azo-1'-(2'-hydroxynaftalen) ve slabě kyselém až silně alkalickém prostředí za přítomnosti iontů NH_4^+ a Zn^{2+} při teplotě 40 až 70 °C a následnou chromací vzniklého azobarviva ekvimolárním množstvím šestimocného chromu za přítomnosti redukujících cukrů při teplotě 80 až 100 °C po dobu 1 až 2 hodin, vyznačený tím, že kopulační směs obsahuje 75 až 90 molů vody na 1 mol 1-diazo-

-2-hydroxy-4-naftalensulfokyseliny a chromace se provede tak, že se ke kopulační suspenzi přidá vodný roztok 1 až 2 molů redukujících cukrů, vztaženo na 1 mol 1-diazo-2-hydroxy-4-naftalensulfokyseliny a po zamíchání se vnese alkalický, vodný roztok šestimocného chromu ve formě chromanových iontů.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že doba ohřevu reakční směsi po přidání roztoku chromanu, na teplotu chromace je 30 až 50 minut.