



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241 899

(11) [B1]

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 07 84
(21) PV 5828-84

(51) Int. Cl.⁴
C 09 B 67/48,
C 09 B 62/085

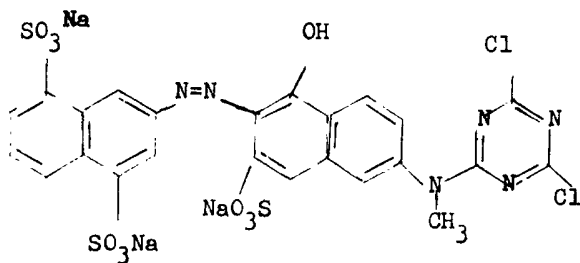
(40) Zveřejněno 22 08 85
(45) Vydáno 01 12 87

(75)
Autor vynálezu

JARKOVSKÝ JIŘÍ ing. CSc.;
MACEK FRANTIŠEK, PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy stabilní krystalové modifikace
reaktivní dichlortriazinové oranže

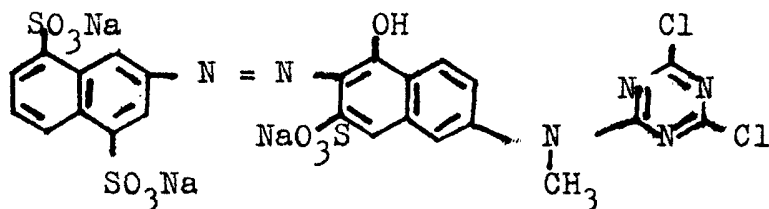


/I/

z reakční směsi obsahující 10 až 20 % hm
barviva vzorce I tak, že se reakční směs
při teplotě 25 až 35 °C vysolí 15 až 20
% hm, vztaženo na objem reakční směsi,
chloridu sodného, po vysolení se zahřeje
na 40 až 60 °C, udržuje se na této teplo-
tě 1/2 h a vyloučené barvivo se odfiltru-
je a vysuší. Připravené barvivo tvořené
oranžovými jehlicemi se vyznačuje vysokou
stabilitou vůči hydrolytickému rozkladu,
což příznivě ovlivňuje jeho skladovatel-
nost.

Vynález se týká způsobu přípravy stabilní krystalové modifikace reaktivní dichlortriazinové oranže.

Reaktivní dichlortriazinová oranž vzorce



je důležitým barvivem používaným k reaktivnímu barvení bavlny, regenerované celulosy, vlny nebo hedvábí na brilantní oranžové odstíny s velmi dobrými stálostmi v praní.

Příprava barviva vzorce I je popsána v britském patentu č. 837 990, ve kterém však nejsou uvedeny bližší podrobnosti o jeho izolaci a sušení. Jestliže se barvivo I, připravené podle údajů citovaného patentu, izoluje způsobem obvyklým pro reaktivní barviva, tj. vysolením z reakční směsi přidavkem chlorida sodného při relativně nízké teplotě 0 až 10 °C, získá se produkt, který po vysušení při dlouhodobějším skladování vykazuje nízkou stabilitu vůči hydrolyse reaktivní dichlortriazinové skupiny, a to i za přidavku stabilizátorů, jako například směsi fosforečnanů. Tato nežádoucí vlastnost barviva I je značnou závadou, která činí potíže jak výrobcí barviva, tak i spotřebitelským závodům eventuálně obchodním organizacím.

Výzkumem bylo nyní zjištěno, že u reaktivní oranže I souvisí nízká stabilita při skladování s krystalovou formou tohoto barviva. Barvivo může existovat ve 4 modifikacích krystalových,

z nichž však pouze jedna se vyznačuje vysokou stabilitou krystalové formy a v důsledku toho i vysokou stabilitou vůči hydrolytickému rozkladu. Jedná se o modifikaci tvořenou oranžovými jehlicemi, která se od ostatních tří modifikací liší nejen vzhledem krystalů, nýbrž i vnitřní krystalovou strukturou, což bylo potvrzeno difrakto-
grafickou analysou (viz příklad 1).

Při výše uvedeném obvyklém způsobu izolace místo žádané krystalové modifikace vznikne modifikace jiná, z hlediska krystalové formy i hydrolysy reaktivní skupiny nestabilní. Po vysušení se proto získá barvivo v amorfnní formě bez zjištitelné krystalové struktury, které v ještě větší míře než všechny pozorovatelné krystalové modifikace podléhá hydrolyse při skladování.

Nyní bylo nalezeno, že provede-li se izolace ve dvou teplotních rozmezích nastane v první fázi vyloučení barviva z roztoku v primární krystalové modifikaci, ve druhé fázi dojde k rekry-
stalizaci na žádanou krystalovou modifikaci. Tento postup nebyl dosud dle zjištění na základě dostupných literárních údajů u barviv dichlortriazinového typu aplikován a přinesl překvapivě dobrý výsledek, projevující se zlepšenou skladovatelností barviv výše uvedeného vzorce z reakční směsi obsahující 10 až 20 % hm barviva uvedeného vzorce vysolením reakční směsi chloridem sodným.

Způsob přípravy stabilní krystalové modifikace reaktivní oranže, spočívá podle vynálezu v tom, že reakční směs po syntéze barviva se při zvýšené teplotě 25 až 35 °C vysolí 15 až 30 % hm (vztaženo na objem reakční směsi) chloridu sodného, přičemž dojde k částečnému vyloučení barviva z roztoku v primární krys-
talové modifikaci, tvořené krystaly tvaru masivních oranžových destiček.

Suspenze vyloučené primární krystalové modifikace se pak zahřeje na 30 až 60 °C a za míchání se udržuje na této teplotě, přičemž dojde k postupné přeměně (rekrystalizaci) na výše popsa-
nou stabilní modifikaci tvořenou oranžovými jehlicemi. Doba rekrystalizace závisí na použité teplotě a pohybuje se od 30 minut do 3 hodin. Vzniklá krystalová modifikace se vyznačuje také nižší rozpustností ve vodě, takže po proběhnutí rekrystalizace se barvivo prakticky zcela vyloučí z roztoku a může se přímo izo-
lovat filtrací.

Izolované barvivo se vysuší běžnými způsoby používanými při výrobě reaktivních barviv, zejména sušením v rozprašovací sušárně. Při sušení je třeba postupovat tak, aby krystalová forma barviva získaná při jeho izolaci zůstala plně zachována. K barvivu se před sušením nebo až při mísírenské úpravě přidávají obvyklé stabilizátory, jako například směs dihydrogenfosforečnanu sodného a hydrogenfosforečnanu dvojsodného.

Podle další varianty tohoto vynálezu lze při přípravě stabilní modifikace postupovat také tak, že po vyloučení primární krystalové modifikace (krystaly tvaru destiček) z roztoku se tato izoluje filtrací, pasta izolovaného barviva se rozmíchá ve vodném roztoku chloridu sodného, s výhodou za přídavku stabilizátoru, jako například směsi fosforečnanů a suspenze se zahřívá na teplotu 30 až 60 °C, přičemž opět proběhne rekrystalizace na stabilní krystalovou modifikaci (krystaly tvaru jehlic). Vzniklé barvivo ve stabilní krystalové modifikaci lze izolovat filtrací nebo s výhodou celou suspenzi vysušit v rozprašovací sušárně.

Reaktivní dichlortriazinová oranž vzorce I připravená podle tohoto vynálezu se vyznačuje především velmi dobrou stabilitou při dlouhodobém skladování. Tato vlastnost je doložena konkrétními údaji v příkladu 1.

Příklad 1

800 dílů reakční směsi obsahující 156 dílů barviva vzorce I se zahřeje na 30 °C, během 1 hodiny se přidá 133 dílů chloridu sodného a směs se míchá při 30 °C 1 h. Pak se suspenze částečně vyloučeného barviva zahřeje na 50 °C a při této teplotě se míchá další 2 h. Barvivo se vyloučí téměř úplně z roztoku ve formě dobře vyvinutých oranžových jehlic a odfiltruje se. Po vysušení pasty barviva v teplovzdušné sušárně při 40 °C se získá 186 dílů suchého produktu, který obsahuje 151 dílů barviva vzorce I.

Získané barvivo je jasně oranžovým krystalickým práškem, který je tvořen oranžovými jehlicemi o velikosti asi 10 μm. Při difraktografické analýze vykazuje následující mezivzrostové vzdálenosti:

d_{KX}	J rel.	241 899
4,06	100	
3,68	96	
3,41	92	
3,20	76	
6,33	72	
3,75	66	
9,51	65	
4,27	58	

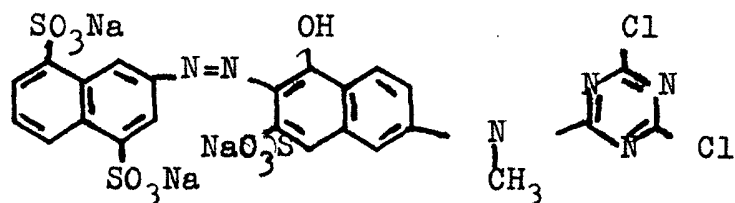
Po smísení suchého barviva s 8 % hm směsí hydrogenfosforečnanu dvojsodného a dihydrogenfosforečnanu sodného o molárním poměru 1 : 1 dochází při skladování barviva při teplotě okolí po 6 měsících k úbytku reaktivního chloru pouze o 1 %, zatímco u barviva připraveného podle Brit. pat. 837 990 a izolovaného vysolením chloridem sodným při 15 °C dochází k úbytku reaktivního chloru 6 %.

Příklad 2

800 dílů reakční směsi obsahující 156 dílů barviva vzorce I se zahřeje na 30 °C, během 1 hodiny se přidá 185 dílů chloridu sodného a směs se míchá při 30 °C ještě 1 hodinu a pak dále při teplotě samovolně klesající na 20 °C 15 hodin. Barvivo vyloučeně ve formě masivních oranžových destiček se odfiltruje, filtrační koláč se rozmíchá v roztoku připraveném rozpuštěním 46 dílů hydrogenfosforečnanu dvojsodného krystalického 32 dílů chloridu sodného v 270 dílech vody a přidáním 14 dílů roztoku HCl c (HCl) = 5 mol/l a suspenze se zahřívá na 30 °C po 1 h. Vzniklá suspenze se vysuší v rozprašovací sušárně za obvyklých podmínek sušení.

Získá se 218 dílů suchého produktu, který obsahuje 145 dílů barviva vzorce I. Získané barvivo je podle difraktografické analýzy krystalovou formou totožné s barvivem připraveným podle příkladu 1. Rovněž při dlouhodobém skladování vykazuje obdobnou stabilitu jako barvivo připravené podle příkladu 1.

Způsob přípravy stabilní krystalové modifikace reaktivní dichlortriazinové oranže vzorce



z reakční směsi obsahující 10 až 20 % hm barviva uvedeného vzorce vysolením chloridem sodným vyznačený tím, že se reakční směs vysolí při teplotě 25 až 35 °C 15 až 30 % hm, vztaženo na objem reakční směsi, chloridu sodného, po vysolení se zahřeje na 40 až 60 °C, udržuje se na této teplotě 1/2 až 3 hodiny a vyloučené barvivo se odfiltruje a vysuší, popřípadě se vyloučené barvivo odfiltruje, filtrační koláč se rozmíchá v 5 až 15 % vodném roztoku chloridu sodného, s výhodou za přídavku směsi fosforečnanů jako stabilizátoru, suspenze se zahřívá na teplotu 30 až 60 °C po dobu 1/2 až 3 hodiny a pak se vysuší v rozprašovací sušárně.