



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 197 882

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 05 78
(21) PV 3335-78

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.¹ C 09 B 67/46

(40) Zveřejněno 31 08 79
(45) Vydáno 01 7 82

(75)

Autor vynálezu

BARTOŠEK JAN ing.

JANDA FRANTIŠEK ing.

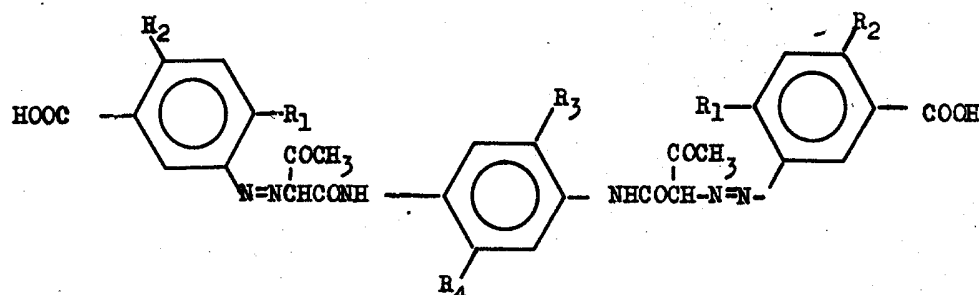
DOBROVOLNÝ JAN ing.

ŠTĚPÁNEK ZDENĚK ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy bezvodých suspenzí disazobarviv

1

Vynález se týká nového způsobu přípravy bezvodých suspenzí disazobarviv v organických rozpouštědlech, jako mezistupně při syntéze vysoce stálých organických pigmentů. Jde o disazobarviva obecného vzorce I



/I/

kde R_1 značí H, Cl, CH_3 , OCH_3 , $COOCH_3$, NO_2 ,

R_2 značí H, Cl,

R_3 značí H, CH_3 , Cl a

R_4 značí H, Cl, CH_3 , OCH_3 , CN.

Disazobarviva obecného vzorce I slouží ve formě svých bezvodých suspenzí v organickém rozpouštědle k přípravě odpovídajících dichloridů dikarboxylových kyselin. Jako

197 882

chloridačního činidla lze za přítomnosti katalyzátorů použít fosgenu, thionylchloridu, nebo halogenidů nebo oxihalogenidů fosforu. Převedení dikarboxylové kyseliny (I) na dichlorid probíhá v prostředí inertního organického rozpouštědla za zvýšené teploty hladce, je však třeba předem snížit na minimum obsah vlhkosti v disazobarvivu i v rozpouštědle, neboť zvláště v případě chloridace fosgenem ovlivňuje zbytková vlhkost negativně kvalitu připraveného dichloridu, jeho výtěžek a všeobecně spotřebu chloridačního činidla i množství potřebného katalyzátoru.

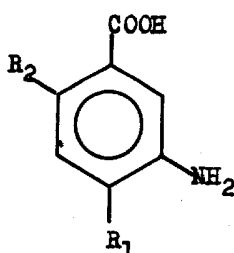
Disazobarviva obecného vzorce (I) se při výrobě získají ve formě vodných past. Získat je bezvodá běžným způsobem sušení nelze a sušené práškovité mezibarvivo obsahující desetiny až několik procent vody se dále odvodňuje azeotropickým oddestilováním zbytkové vlhkosti s organickým rozpouštědlem, jakým jsou například aromatické uhlovodíky, chlorované aromatické uhlovodíky, parafinické a cykloparafinické uhlovodíky, nebo jejich halogenderiváty, nitrolátky, například nitrobenzen, o-nitrotoluen nebo nitrometan, dále i organické estery nebo étery.

Azeotropické odvodnění má v těchto případech hladký průběh. K dokonalému proreagování při chloridaci je však třeba, aby usušené disazobarvivo bylo před odvodňováním rozemleto tak, aby velikost částic nepřekročila hodnotu 100 μm . Mletí přináší další negativní vlivy na ekonomii výroby jak z hlediska manipulace s materiálem, tak i z hlediska ztrát.

Ekonomičtější oddestilování vody z vodních past disazobarviva nahrazující sušení a mletí naráží zatím na potíže dané tím, že se v inertním rozpouštědle vytváří větší agregáty vodné pasty, u nichž se voda při azeotropické destilaci odpaří na povrchu a zůstává v nich uzavřena. Při teplotě převyšující teplotu varu vody za daného tlaku dochází jednak k rozpadu agregátů provázenému náhlým vykypěním obsahu, jednak zůstává voda v agregátech uzavřena a působí pak negativně při chloridaci.

Při postupu podle vynálezu se vodná pasta dikarboxylových kyselin obecného vzorce (I) nejprve rozdruží rozmixováním, nebo rozemletím a rozmixováním ve vhodném inertním rozpouštědle tak, aby vzniklá suspenze obsahovala částice disazobarviva o velikosti do 50 μm . Potom se započne za míchání provádět azeotropické odvodňování, které probíhá hladce, bez jakýchkoliv potíží.

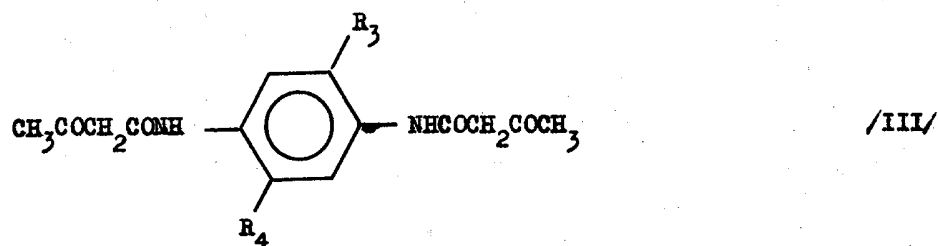
Disazobarviva obecného vzorce (I) lze připravit kopulací diazotovaných aminokarboxylových kyselin obecného vzorce II



/II/

kde R_1 značí H, Cl, CH_3 , OCH_3 , COOCH_3 , NO_2 a

R_2 značí H, Cl v molárním poměru 2 : 1 s pasivní komponentou obecného vzorce III



kde R_3 a R_4 mají výše uvedený význam.

Zvláště vhodné komponenty obecného vzorce II jsou například:

kyselina 3-aminobenzoová

- " 3-amino-4-chlorbenzoová
- " 3-amino-4-methylbenzoová
- " 3-amino-4-metoxybenzoová
- " 3-amino-4,6-dichlorbenzoová
- " 3-amino-4-karbmetoxybenzoová
- " 4-aminobenzoová
- " 4-amino-3-nitrobenzoová

Z komponent obecného vzorce (III) lze jako zvláště vhodné uvést následující bisacetatoacetylované diaminy:

- 1,4-diaminobenzen
- 1,4-diamino-2-chlorbenzen
- 1,4-diamino-2-methylbenzen
- 1,4-diamino-2-metoxybenzen
- 1,4-diamino-2-kyanbenzen
- 1,4-diamino-2,5-dichlorbenzen
- 1,4-diamino-2,5-dimethylbenzen
- 1,4-diamino-2-chlor-5-methylbenzen
- 1,4-diamino-2-metoxy-5-methylbenzen

Příklad 1

Do baňky o objemu 1,5 litru o průměru 14 cm, opatřené pilovým míchadlem průměru 5 cm, jehož osa je uložena 3 cm mimo svislou osu nádoby, s otáčkami plynule regulovatelnými od nuly do 3000 min^{-1} , se předloží 281 g o-dichlorbenzenu a po spuštění míchadla na obrátky 2500 min^{-1} se postupně zanesou 200 g vodné pasty obsahující 46 g 100 % disazobarviva připraveného kopulací diazotované 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny s 1,4-bisacetatoacetylamin-2,5-dimethylbenzenem v molárním poměru 2 : 1. Průběh mixování je možno sledovat mikroskopem. Po 1 hodině mixování suspenze obsahuje oddělené agregáty disazobarviva

197 882

o maximální velikosti částic $50\ \mu\text{m}$. Pilové míchadlo se poté nahradí pálkotvou o obrátkách $180\ \text{min}^{-1}$. Baňka se dále spojí s destilačním nástavcem o průměru 3 cm, výšce 20 cm, dále Claisenovým nástavcem, vodním chladičem, vakuovou alonží a jímací baňkou. Do baňky se přidá 270 g o-dichlorbenzenu. Při postupném snižování tlaku 26 až 13 kPa destiluje při teplotách 90 až $60\ ^\circ\text{C}$ směs vody a o-dichlorbenzenu, které obsahuje na počátku 19,5 % vody a ke konci destilace trvající 4 hod. již žádnou vodu. Odvodněná suspenze obsahuje pod 0,01 % hmot. vody a použije se přímo k chloridaci. Oddestilovaný o-dichlorbenzen se v průběhu destilace doplňuje.

Příklad 2

Do nerezového kotle o objemu 400 litrů, vnitřního průměru 600 mm, opatřeného pilovým míchadlem průměru 200 mm, uloženého o 130 mm mimo svislou osu kotle, s přímým pohonem elektromotoru o obrátkách $980\ \text{min}^{-1}$ a výkonu 1,8 kW se předloží 240 kg o-dichlorbenzenu a po spuštění míchadla postupně vnese 175 kg vodné pasty obsahující 40 kg disazobarviva připraveného kopulací diazotované 3-amino-4-karbmetoxybenzoové kyseliny a 1,4-bisacetoacetamino-2,5-dichlorbenzenu v molárním poměru 2 : 1.

Po 10 minutách mixování se suspenze přečerpá přes talířový mlýn o průměru talíře 180 mm a obrátkách $3000\ \text{min}^{-1}$ do pomocné nerezové nádoby a odtud se spustí zpět do nerezového kotle s pilovým míchadlem, kde se mixuje ještě 1 hodinu až ze suspenze při mikroskopické zkoušce vymizí částice větší než $50\ \mu\text{m}$. Pak se míchadlo zastaví a obsah mixeru se vypustí do smaltovaného kotle s topným parním pláštěm, objemu 630 litrů, spojeném s náplňovou destilační kolonou průměru 250 mm a výšky 2,5 m. Z kolony vstupují páry a plyny do trubkového kondenzátoru chlazeného vodou a kondenzát stéká do děličky se zpětným tokem spodní vrstvy o-dichlorbenzenu a do jímadla destilátu připojeného na vývěvu. Zbytky ulpělé v mixeru se spláchnou do smaltovaného kotle celkem 230 kg bezvodého o-dichlorbenzenu.

Obsah kotle se postupně zahřívá na 60 až $90\ ^\circ\text{C}$ za současného snižování tlaku na 26 až 13 kPa. Destilující směs o-dichlorbenzenu a vody obsahující na počátku destilace 19,7 % vody se po kondenzaci vede do děličky, odkud se spodní vrstva o-dichlorbenzenu vrací jako zpětný tok na kolonu. Když v destilátu poklesne obsah vody na 2 %, což trvá 195 minut, zpětný tok se uzavře a destiluje se ještě 1 hodinu, až destilát neobsahuje vodu.

Suspenze v kotli se užije přímo k chloridaci.

Příklad 3

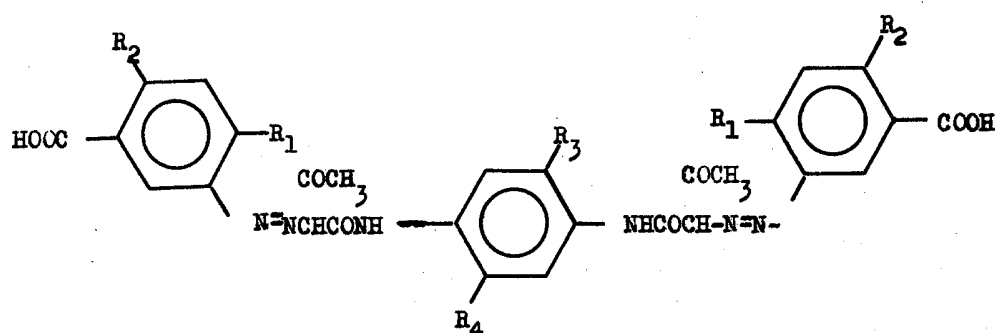
Při zachování postupu uvedeného v příkladu 1 jsou pro násadu použita disazobarviva připravená z aktivních a pasivních komponent, uvedených v tabulce 1.

Tabulka 1: Přehled aktivních a pasivních komponent

Aktivní komponenta	Pasivní komponenta
Kyselina 3-aminobenzoová	1,4-diaminobenzen
" 3-amino-4-chlorbenzoová	1,4-diamino-2-chlorbenzen
" 3-amino-4-methylbenzoová	" -2-methylbenzen
" 3-amino-4-metoxybenzoová	" -2-metoxybenzen
" 3-amino-4,6-dichlorbenzoová	" -2-kyanbenzen
" 3-amino-4-karbmetoxybenzoová	" -2-chlor-5-methylbenzen
" 4-amino-3-nitrobenzoová	" -2-metoxy-5-methylbenzen

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy bezvodých suspenzí disazobarviv vzorce I



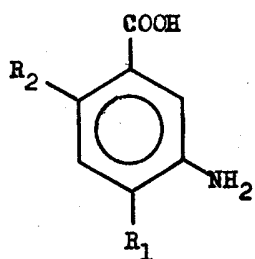
kde R_1 značí H, Cl, CH_3 , OCH_3 , $COOCH_3$, NO_2 ,

R_2 značí H, Cl,

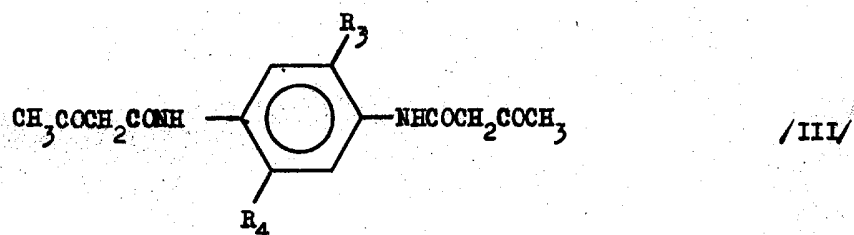
R_3 značí H, CH_3 , Cl a

R_4 značí H, Cl, CH_3 , OCH_3 , CN,

získaných kopulací diazotovaných aminů obecného vzorce II



kde R_1 a R_2 mají výše uvedený význam v molárním poměru 2 : 1 s pasivní komponentou obecného vzorce III



kde R_3 a R_4 mají výše uvedený význam v organických rozpouštědlech k přípravě dichloridů dikarbonových kyselin chloridačními činidly, jako fosgen, thionylchlorid, halogenidy nebo oxihalogenidy, fosfor a podobně za eventuální přítomnosti katalyzátorů, umožňující odvodnění vodné pasty disazobarviva azeotropickou destilací s inertním rozpustidlem, vyznačený tím, že se směs vodné pasty a inertního rozpouštědla před azeotropickým oddestilováním směsí vody a inertního rozpustidla rozmixuje, popřípadě rozemele a rozmixuje na homogenní suspenzi, v níž velikost částic disazobarviva nepřevyšuje v žádném lineárním rozměru $50 \mu\text{m}$.