

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 274 531

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 6620 - 89 . F

(22) Přihlášeno 23 11 89

(40) Zveřejněno 12 09 90

(45) Vydáno 30 09 92

(11)

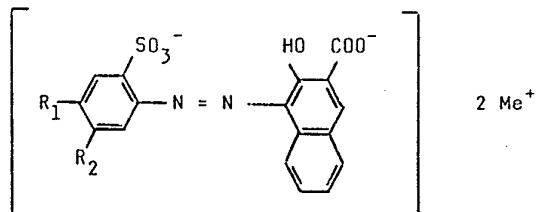
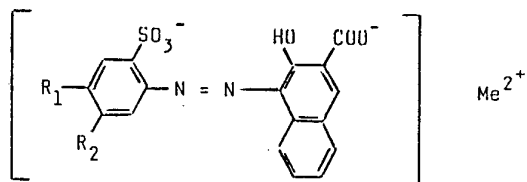
(13) 81

(51) Int. Cl.
C 09 B 29/03
C 09 B 29/15
C 09 B 29/10

(75) Autor vynálezu DOBROVOLNÝ JAN ing. CSc.,
KVAPILOVÁ LENKA,
SVOBODA OTAKAR ing.,
TICHÝ JIŘÍ ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy červených azopigmentů-laků

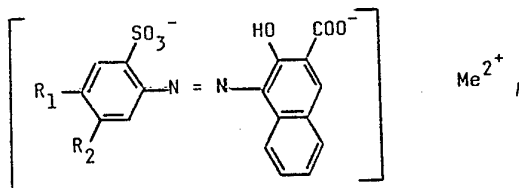
(57) Červené azopigmenty-laky dobře dispergovatelné v barevném materiálu, vzorce I, kde R_1 je methylskupina a R_2 je atom chloru, případně naopak, nebo R_1 i R_2 jsou atomy chloru a Me^{2+} značí Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} se připraví působením solí Ca, Sr, Ba, Mg, Mn na soli azobarviv obecného vzorce II, kde Me^+ značí Na^+ , K^+ nebo NH_4^+ .



Vynález se týká způsobu přípravy červených azopigmentů-laků, dobře dispergovatelných v barveném materiálu.

Monoazobarviva připravená kopulací diazotovaných aminobenzensulfonových kyselin s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou se ve formě svých málo rozpustných solí používají jako pigmenty hlavně pro barvení plastů, ale i pro barvení nátěrových hmot a tiskových barev.

Jedná se o pigmenty obecného vzorce I



kde R_1 je methylskupina a R_2 je atom chloru, případně naopak, nebo R_1 i R_2 jsou atomy chloru a Me^{2+} znamená Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} nebo Mn^{2+} .

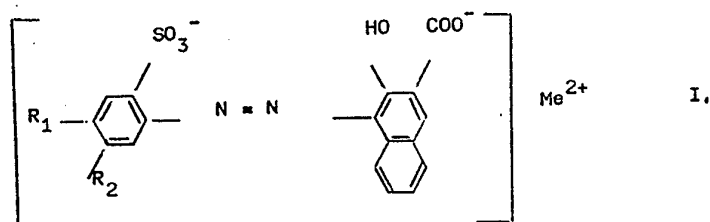
Důležitou vlastností pigmentů je jejich snadná dispergovatelnost v barevném materiálu, která umožňuje efektivně využít jejich barevné síly. Pro některé aplikace, jako je například barvení polypropylenových vláken ve hmotě, je dobrá dispergovatelnost pigmentů jednou ze základních podmínek jejich použitelnosti, poněvadž nedispergované aglomeráty pigmentů mohou zvláknování i znemožnit. Pigmenty obecného vzorce I se všeobecně vyznačují tvrdší texturou a horší dispergovatelností, jejich povrch se proto obvykle upravuje přidáním dalších látek, jako je kalafuna a její soli, dimerizovaná nebo hydrogenovaná kalafuna, povrchově aktivní látky, vyšší alifatické aminy nebo směsi těchto látek.

K převedení rozpustnějších sodných, draselných nebo amonných solí příslušných barviv, vznikajících při kopulaci, na pigmenty obecného vzorce I se vesměs dosud používalo nadbytku rozpustných solí dvojmocných kovů. Nadbytek soli dvojmocného kovu nad teoreticky potřebné množství měl zajistit co možno nejvyšší konverzi rozpustnějších, většinou sodných solí na méně rozpustné soli obecného vzorce I. Tento postup je uveden v GB patentu číslo 1071 502, US patentu č. 2 225 665, US patentu č. 2 744 027 nebo v literatuře: Saito I., Bausko I.: Kogyo Kagaku Zasshi 70, 1712 (1967).

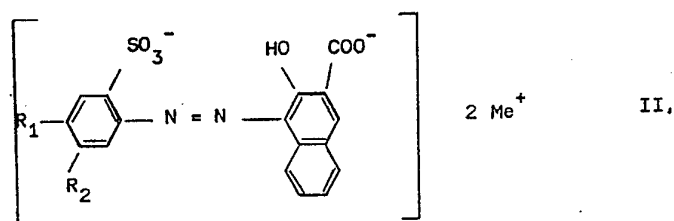
Způsoby přípravy uvedené v čs. autorském osvědčení č. 221 701 a 264 245 se vztahují na barviva sice podobná, ale jiného obecného vzorce. Tato barviva jsou méně tepelně stálá a nehodí se již pro barvení polypropylenů ve hmotě. Předmětné řešení je přitom soustředěno na pigmenty pro barvení polypropylenů ve hmotě a způsob přípravy, který by umožnil jejich aplikaci pro tento účel.

V československém autorském osvědčení č. 221 701 se používá lakovacího činidla v množství 1 až 1,5 ekvivalentu na azobarvivo, tedy mimo rozsah předmětného řešení a v čs. AO 264 245 1,05 až 1,5 ekvivalentu, tedy též mimo rozsah tohoto řešení. Nezareagované množství solí dvojmocného kovu zůstává u těchto postupů nevyužito a odchází do odpadních vod, případně je možno je vysrážet z roztoku ve formě nerozpustných solí, jako je například síran barnatý.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy červených azopigmentů-laků dobře dispergovatelných v barveném materiálu, obecného vzorce I



kde R_1 je methylskupina a R_2 je atom chloru, případně naopak, nebo R_1 i R_2 jsou atomy chloru a Me^{2+} značí Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} nebo Mn^{2+} působením solí Ca, Sr, Ba, Mg nebo Mn na soli azobarviva obecného vzorce II



kde Me^+ značí Na^+ , K^+ nebo NH_4^+ , podle vynálezu, jehož podstatou je, že roztok soli dvojmocného kovu se přidává v množství 93 až 97 % teorie na výchozí sodnou, draselnou, nebo amonnou sůl odpovídajícího monoazobarviva.

Množství soli dvojmocného kovu se v případě potřeby zvýší o podíl potřebný k převedení dalších přidávaných látek, jako je například kalafuna, na jejich nerozpustné soli.

Bylo nalezeno, že u pigmentů obecného vzorce I není třeba vzhledem k jejich charakteru, respektive vzhledem k charakteru odpovídajících sodných nebo draselných solí, používat při přípravě nadbytku solí dvojmocných kovů nad teoretické množství. Optimální množství solí dvojmocných kovů je naopak pouze 93 až 97 % teoreticky potřebného množství. Zvyšováním množství dvojmocného kovu nad uvedené rozmezí se již obsah tohoto kovu v pigmentu nezvyšuje. Vedle toho, že tento postup je ekonomičtější, takto připravené pigmenty jsou podstatně lépe dispergovatelné, než když se použije dvojmocný kov v množství větším, než teoretickém. Dispergovatelnost se postupem podle vynálezu zlepšuje natolik, že v závislosti na postupu sušení a mletí není třeba používat přídavné látky na zlepšení textury buď vůbec, nebo v menším množství.

V případě, že jsou použity přídavné látky, které mají funkční skupiny schopné reakce s dvojmocnými kovy, použije se sůl dvojmocného kovu v množství přiměřeně větším.

Ze solí dvojmocných kovů lze použít všechny ve vodě dobře rozpustné soli těchto kovů, například chlorid vápenatý, dusičnan strontnatý, chlorid barnatý, síran manganatý, chlorid hořečnatý nebo chlorid manganatý. Postup podle vynálezu má dále výhodu, že odpadní vody z výroby pigmentů obsahují těchto solí podstatně méně, než při dosud používaných postupech.

Postup podle vynálezu je objasněn na níže uvedených příkladech, kde díly značí u pevných látek díly hmotnostní, u roztoků díly objemové.

Příklad 1

Vodná suspenze obsahující 22,1 dílu 4-amino-2-chlortoluen-5-sulfonové kyseliny vy-srážené z roztoku její sodné soli přidavkem 88 dílů kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $c(\text{HCl})=2,5 \text{ mol/l}$ se zdiazotuje přidavkem 7 dílů dusitanu sodného ve formě vodného roztoku. Suspenze diazolatky se postupně přidává k vodnému roztoku 18,8 dílu 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny, při teplotě 0 až 5 °C, přičemž se průběžným přidáváním roztoku hydroxidu sodného udržuje pH suspenze v rozmezí 8 až 9,5. Po skončení kopulace se suspenze vyhřeje na 90 °C, postupně se přidá 20,6 dílu dusičnanu strontnatého ve formě vodného roztoku a po 1 h zahřívání ještě 15 dílů 10% roztoku draselného kalafunového mýdla. Z použitých 20,6 dílu dusičnanu strontnatého připadá 20,1 dílu na převedení sodné soli barviva na sůl strontnatou a 0,5 dílu na převedení draselné soli kalafunového mýdla na sůl strontnatou. hotový pigment se za horka odfiltruje, promyje vodou a vysuší.

Obsah Sr v pigmentu je 16, 1 %. Grindometricky stanovenou dispergovatelnost v polypropylenovém oleji udává následující tabulka:

počet otáček	100	200	300	400	500	700
počet částic	15	13	12	10	8	6

V případě, že se použije 22,7 dílu dusičnanu strontnatého, což odpovídá 105 % te-
orie na sodnou sůl barviva, získá se stejné množství pigmentu se stejným obsahem stroncia.
Obsah stroncia ve filtrátech je přitom 5krát vyšší. Dispergovatelnost pigmentu v polypro-
pylenovém oleji je následující:

počet otáček	100	200	300	400	500	700
počet částic	40	30	25	25	23	18

Příklad 2

Vodná suspenze, obsahující disodnou sůl monoazobarviva připraveného kopulací 22,1 dílu 3-amino-6-chlortoluen-4-sulfonové kyseliny s ekvimolárním množstvím 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny, se vyhřeje na 50 °C a při této teplotě se během 1 h přidá 200 dílů vodného roztoku s obsahem 19,8 dílu chloridu barnatého. Suspenze se potom ještě zahřívá 1 h na 90 - 95 °C a přidají se k ní 3 díly vodného roztoku kvarterní soli laurylaminu s kyselinou octovou. Po odfiltrování, promytí a vysušení se získá červený pigment. Dispergovatelnost pigmentu ve fermeži udává následující tabulka:

počet otáček	100	200	300	400	500	700
počet částic	8	8	6	5	3	3

Použije-li se při přípravě 10% přebytku chloridu barnatého nad teoretické množ-
ství, je dispergovatelnost pigmentu cca 3krát horší.

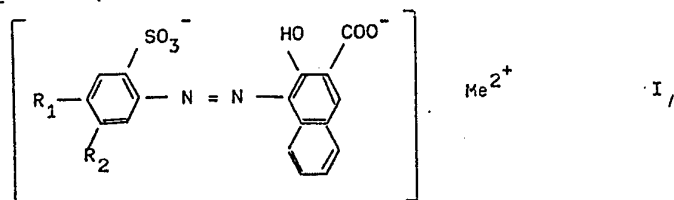
Příklad 3

K vodné suspenzi disodné soli barviva, připraveného kopulací 24,2 dílu 3,4-dichloranilin-6-sulfonové kyseliny s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou, se přidá vodný roztok obsahující 10,7 dílu chloridu vápenatého, suspenze se vyhřeje a 30 min. se udržuje na teplotě mírného varu. Pigment se potom obvyklým způsobem izoluje.

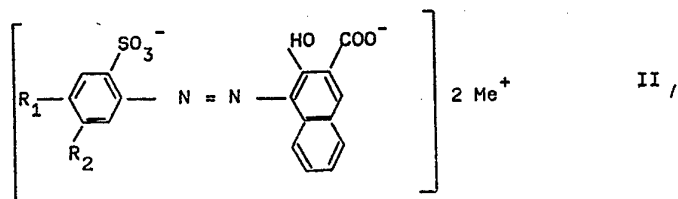
Tavenina polypropylenu vybarvená tímto pigmentem vykazuje filtrační test 550 MPa/kg, zatímco když se použije při lakování 13,3 dílu chloridu vápenatého, má filtrační test hodnotu 870 MPa/kg.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy červených azopigmentů-laků dobře dispergovatelných v barveném materiálu, obecného vzorce I



kde R_1 je mehtylskupina a R_2 je atom chloru, případně naopak, nebo R_1 i R_2 jsou atomy chloru a Me^{2+} značí Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} nebo Mn^{2+} , působením solí Ca, Sr, Ba, Mg nebo Mn na azobarviva obecného vzorce II



kde Me^+ značí Na^+ , K^+ nebo NH_4^+ , vyznačený tím, že roztok soli dvojmocného kovu se přidává v množství 93 až 97% teorie na výchozí sodnou, draselnou, nebo amonnou sůl odpovídajícího monoazobarviva.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že množství soli dvojmocného kovu se v případě potřeby zvýší o podíl potřebný k převedení dalších přídavných látek, jako je například kalafuna, na jejich nerozpustné soli.