



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

221701

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 03 08 79
(21) (PV 5356-79)

(51) Int. Cl.³

C 09 B 63/00
C 09 B 45/22

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 15 05 85

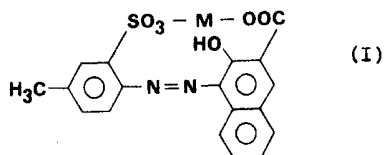
(75)

Autor vynálezu

MUŽÍK FERDINAND dr. ing. CSc., CHRUDIM, KRISTEK FRANTIŠEK ing.,
ČERMÁK JIŘÍ ing. CSc., HOLDÍKOVÁ MILENA, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy azolaků

Způsob přípravy azolaků obecného
vzorce I

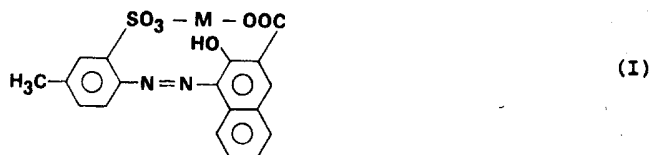


kde

M znamená barium, vápník, stroncium, hořčík a mangan, popřípadě jiné prvky anorganické řady nebo jejich směsi, vyznačený tím, že se diazoniová sloučenina odvozená od 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny kopuluje při teplotě 0 až 25 °C s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou a vzniklá krystalová modifikace dinatriové soli azobarviva se při 0 až 20 °C přímo zpracuje pomocí anorganických solí, popřípadě se diazotace aktivní komponenty provede v přítomnosti lakovacího činidla nebo se lakovací činidlo přidá až po diazotaci.

Vynález se týká nového způsobu přípravy azolaků na základě 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny, při kterém se využívá vzniku vhodné krystalové modifikace základního azobarviva.

Bylo nalezeno, že lze jednoduchým a technologicky nenáročným způsobem získat velmi hodnotné pigmentové laky obecného vzorce I,



ve kterém

M znamená prvek lakovacího prostředku jako Ca, Ba, Mg, Sr, Cd, Mn a Ni, popřípadě dvojici nebo trojici těchto prvků v libovolném zastoupení jako Ca-Ba, Ca-Sr, Ca-Cd, Ca-Mg, Ca-Ba-Mg apod.

Podle vynálezu se postupuje tak, že se diazotovaná 4-aminotoluen-3-sulfokyselina kopuluje v alkalickém prostředí udržovaném samočinně v rozmezí pH 7,5 až 9,5, přičemž jako regulátory pH slouží běžně užívané alkálie jako hydroxidy nebo alkalické uhličitany nebo též amoniak, kopulace se provede při teplotě 0 až 30 °C, výhodně při 0 až 10 °C, což jsou podmínky pro vznik krystalové alfa-modifikace základního azobarviva, běžně dinatřiové soli 1-(4-metyl-2-sulfobenzenazo)-2-naftol-3-karboxykyseliny, která se dále při teplotě 0 až 30 °C, výhodně při 10 až 20 °C zpracuje, přičemž zpracování se provádí činidly schopnými převádět základní azobarvivo na nerozpustné soli zvané laky, které se z reakčního prostředí oddělí filtrací, přičemž izolaci lze provádět při teplotě místnosti nebo po vyhřátí kopulační směsi na 80 až 100 °C, získaný pigmentový lak se dále v pastě zpracuje, například mísením s různými dispergátory a povrchově aktivními látkami, nebo se po vysušení mechanicky upraví.

Z látek vhodných pro převádění základního azobarviva na pigmentový lak přicházejí v úvahu zejména ve vodě rozpustné soli prvků alkalických zemin jako chloridy, dusičnany nebo i octany vápníku, hořčíku, baria, stroncia, dále soli kadmia, manganu a niklu, popřípadě se soli různých prvků použijí v libovolných směsích, přičemž lakovací činidlo se použije ve stechiometrickém poměru nebo v přebytku až 50 % mol.

Přípravu pigmentových laků podle tohoto vynálezu lze modifikovat například tím, že se látky pro převádění základního azobarviva na lak aplikují během diazotace, což v některých případech vede ke vzniku barviva výhodných fyzikálních vlastností. Obdobně se zlepšení užitečných vlastností docílí tím, že se kopulace a lakování provedou v přítomnosti pryskyřičných mýdel použitých v množství 5 až 20 % hmot., vztaženo na hmotnost konečného barviva.

Z pryskyřičných mýdel a povrchově aktivních látek přicházejí v úvahu sodné či draselné soli kyseliny abietové, dále kondenzační produkty etylénoxidu s vyššími alkoholy nebo alkylfenoly nebo s mastnými kyselinami a jejich amidy, kondenzační produkty lineárně para-finických uhlovodíků s jednoduchými mastnými kyselinami, například s halogenderiváty kyseliny octové a propionové, dále sulfonované mastné alkoholy typu oleje pro tureckou červen, alkyl-naftalensulfonáty, kondenzační produkty mastných kyselin, resp. jejich chloridů s tau-rinem a metylaurinem a sulfonované alkylamidy. Přísada povrchově aktivních látek je omezená a řídí se jejich účinností a vlivem na vlastnosti konečného barviva. Lze je použít individuálně nebo i ve směsi v množství 0,1 až 5 % hmot., vztaženo na hmotnost aktivní komponenty.

Z přidavných látek při přípravě pigmentových laků obecného vzorce I přicházejí též v úvahu síran barnatý a uhličitán vápenatý, které lze aplikovat při kopulaci nebo dodatečně v množství 5 až 10 % hmot., vztaženo na hmotnost konečného barviva.

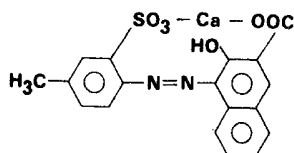
Způsobem podle vynálezu připravené pigmentové laky lze uplatnit ve speciálních oborech průmyslové aplikace, především v tisku, kde se vyžaduje dobrá dispergovatelnost, vydatnost a čistý odstín. Tak například vápenatý lak červeného azopigmentu, získaný podle dále uvedeného příkladu provedení, se vyznačuje mimořádně dobrým zrnem, čistotou a nízkou bronzovatelností vybarvení na papírovém substrátu. Těmito vlastnostmi předčí obdobné pigmenty připravené technicky mnohem náročnějšími způsoby známými z barvářské literatury.

Přípravu pigmentových laků vzorce I podle vynálezu osvětlují dále uvedené příklady provedení. Pokud není uvedeno jinak, značí díly hmotnostní díly.

P ř í k l a d 1

20,92 dílu sodné soli 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny se rozpustí ve 450 dílech objemových vody, roztok se okyslí 100 díly objemovými kyselinou chlorovodíkové $\text{c}(\text{HCl}) = 2,5$ mol/l a vzniklá suspenze se při 0 °C diazotuje přidavkem 40 dílů objemových dusitanu sodného $\text{c}(\text{NaNO}_2) = 2,5$ mol/l. Konec diazotace se kontroluje pomocí jodkališkrbového indikátoru, případný větší nadbytek kyseliny dusité se zruší přidavkem 10% roztoku kyseliny sulfaminové a získaná diazosloučenina se dále zpracuje. 18,82 dílu 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny se rozmíchá ve 250 dílech objemových vody, přidá se ekvivalent hydroxidu sodného, zahřeje se na 50 až 55 °C do rozpuštění a podle potřeby se provede kleráční filtrace s přísadou 0,1 dílu aktivního uhlí. Výsledný roztok sodné soli pasivní složky má vykazovat slabou, ale zřetelně alkalickou reakci na indikátor brilantní žlutí. V případě kleráční filtrace se vzniklé ztráty stanoví analyticky a podle výsledku analýzy se nasazené množství pasivní komponenty upraví. Lze též přímo použít zásobní roztok sodné soli o známém obsahu 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny.

Do vychlazeného roztoku sodné soli pasivní složky se za míchání připustí výše uvedeným způsobem připravená suspenze diazosloučeniny, přičemž pH kopulační reakce se automaticky udržuje v rozmezí hodnot 8,5 až 9,0 současným připuštěním 60 dílů objemových hydroxidu sodného $\text{c}(\text{NaOH}) = 2,5$ mol/l. Konečná kopulační směs se ochladí na 0 °C, přidá se vodný roztok chloridu vápenatého, čímž se barvivo převede na vápenatý lak, který se izoluje a po promytí vodou vysuší při 60 až 65 °C. Získá se 45 dílů červeného vápenatého laku vzorce



Různými obměnami podmínek při lakování, například použitím jiných lakovacích činidel, popřípadě jejich směsí, použitím pryskyřičných mýdel, například sodné či draselné soli kyseliny abietové, dále přísadou povrchově aktivních látek a změnou teploty při lakování lze připravit nuancí a fyzikálními vlastnostmi odlišné laky základního odstínu.

P ř í k l a d 2

Vodný roztok sodné soli, získaný rozpuštěním 18,72 dílu 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny přidavkem ekvivalentu hydroxidu sodného s případnou kleráční filtrací, nebo se k rozpuštění použije přímo sodná sůl, se smísí s roztokem lakovacího činidla, například s roztokem chloridu vápenatého, směs se okyslí 2,5 ekvivalentu kyseliny, například 100 díly objemovými kyseliny chlorovodíkové $c(HCl) = 2,5 \text{ mol/l}$ a vzniklá suspenze aktivní komponenty se v přítomnosti lakovacího činidla při 0 až 5 °C diazotuje jako v příkladu. Dále se podle příkladu 1 kopuluje s roztokem sodné soli 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny, obsahujícím 60 dílů objemových 10% kalafunového mýdla sodného. Teplota během kopulace a tvorby laku se udržuje v rozmezí 10 až 20 °C a po skončené kopulaci se suspenze laku filtruje. Vodou promytý koláč se dále v pastě zpracuje přidavkem dispergátorů a povrchově aktivních látek nebo se při 60 až 65 °C vysuší a mechanicky upraví na červený prášek.

Obdobný pigment žlutšího odstínu se získá, jestliže se chlorid vápenatý nahradí solí barnatou nebo strontnatou, například chloridem, dusičnanem a octanem barnatým či strontnatým.

P ř í k l a d 3

Příprava lakových pigmentů podle příkladu 1 nebo 2 se modifikuje tím, že se použije směs chloridu, dusičnanu nebo i octanu vápenatého, barnatého a strontnatého v libovolném poměru.

P ř í k l a d 4

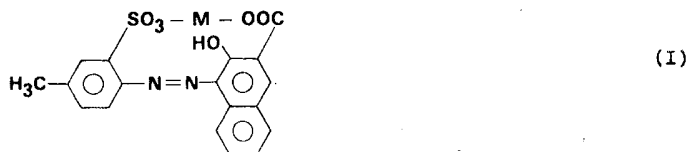
Příprava lakových pigmentů podle příkladu 2 se modifikuje tím, že se lakovací činidla aplikují až po diazotaci a při kopulaci se mimo kalafunové mýdlo použijí povrchově aktivní látky v množství 0,1 až 5 % na hmotu aktivní komponenty, zejména oxetylované mastné alkoholy a kyseliny či jejich amidy, sulfonované mastné alkoholy, kondenzační produkty mastných kyselin, resp. jejich chloridů s taurinem a metyltaurinem a dále všechny povrchově aktivní sloučeniny a dispergátory uvedené v popisné části tohoto vynálezu. Připravené laky se vyznačují měkkým zrnem a dobrou barvicí mohutností. Velmi snadno se mechanicky upravují.

P ř í k l a d 5

Příprava podle výše uvedených provedení modifikovaná tím, že se ve fázi diazotace nebo kopulace přidá síran barnatý, který lze čerstvě připravit i tím, že se při diazotaci nebo kopulaci přidají ve stechiometrickém poměru a v potřebném množství roztoky síranu sodného a chloridu barnatého a lakování se provede v přítomnosti tohoto substrátu, který společně s uhličitánem vápenatým může sloužit i jako plnidlo, jestliže se obě látky aplikují v konečné fázi výroby pigmentu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy azolaků obecného vzorce I,



ve kterém

M znamená prvek lakovacího činidla jako Ca, Ba, Sr, Cd, Mg, Mn a Ni, popřípadě dvojici nebo trojici těchto prvků v libovolném zastoupení jako Ca-Ba, Ca-Sr, Ca-Cd, Ca-Mg, Ca-Mn, Ca-Ba-Mg vyznačený tím, že se diazotovaná 4-aminotoluen-3-sulfokyselina kopuluje ve vodném prostředí při teplotě 0 až 30 °C a při pH 7,5 až 9,5 s 2-naftol-3-karboxykyselinou, popřípadě se kopulace provede za přídavku 5 až 20 dílů hmot. pryskyřičného mýdla na bázi kyseliny abietové nebo v přítomnosti povrchově aktivních látek jako aduktů etylénoxidu s alifatickými karboxylovými kyselinami ze souboru zahrnujícího kyselinu palmitovou a stearovou nebo s nonylfenolem a na vzniklou suspenzi obsahující krystalicky vyloučenou alfa-modifikaci základního azobarviva, zpravidla dinatriovou sůl 1-(4-metyl-2-sulfobenzenazo)-2-naftol-3-karboxykyseliny, se při teplotě 0 až 30 °C působí rozpustnými solemi jako chloridy, dusičnany nebo octany výše uvedených prvků, použitých samostatně nebo v libovolné směsi v množství 1 až 1,5 ekvivalentu, vztaženo na základní azobarvivo, přičemž tyto soli a povrchově aktivní látky lze aplikovat již během diazotace, vzniklý pigmentový lak se z reakčního prostředí oddělí filtrací při teplotě místnosti nebo po vyhřátí suspenze na 80 až 100 °C a v pastě nebo v prášku se finalizuje.

2. Způsob přípravy podle bodu 1, vyznačený tím, že se k pasivní složce připouští současně suspenze diazotované 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny a pufovacích látek, výhodně roztok hydroxidu sodného, a pH kopulačního prostředí se reguluje automaticky.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se ve fázi kopulace nebo až ke konci přípravy pigmentového laku aplikují uhličitán vápenatý a síran barnatý v množství 5 až 10 % na hmotnost výsledného barviva, přičemž síran barnatý se použije jako takový nebo se získá při kopulaci reakcí síranu sodného a chloridu barnatého ve stechiometrickém poměru.