



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 407

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 11 80
(21) PV 9101-80

(51) Int. Cl.³ C 09 B 29/22

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 07 84

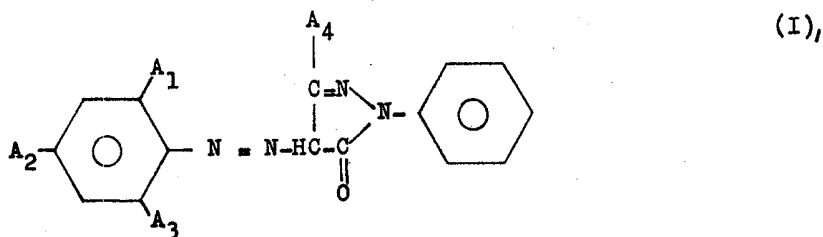
(75)
Autor vynálezu RŮŽIČKA KAREL ing.,
KOZLOVÁ MONIKA, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy ve vodě nerozpustných azových barviv

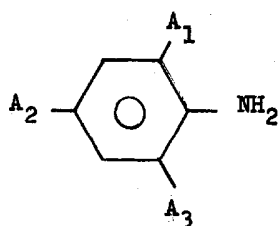
1

Vynález se týká způsobu přípravy ve vodě nerozpustných azových barviv, která se používají pro barvení polyesterů a polyamidů. Z dostupné literatury jsou známy způsoby přípravy uvedených barviv diazotací aromatických aminů a následnou kopulací s tzv. pasivní komponentou tak, že se připraví diazosloučenina, která se dále kopuluje s pasivní komponentou. Příprava tímto postupem je značně zdlouhavá a vyžaduje použití chladicího média in situ a větší množství minerální kyseliny. Nyní bylo zjištěno, že lze velmi hodnotná barviva uvedeného typu připravit, jestliže se diazotace a kopulace provede v jedné operaci.

Způsob přípravy ve vodě nerozpustných azových barviv obecného vzorce I

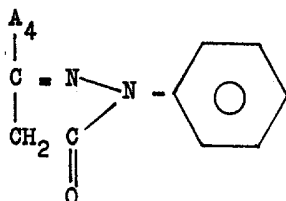


kde A_1 , A_2 , A_3 jsou shodné nebo různé substituenty a reprezentují $-H$, $-CH_3$, $-COOCH_3$, $-COOC_2H_5$, $-OH$, $-NO_2$, $-Cl$, spočívá podle vynálezu v tom, že se simultánně provede diazotace směsi diazotovatelného benzenoidního obecného vzorce II



(II),

kde A_1 , A_2 , A_3 mají výše uvedený význam, a kopulace s kopulovatelnou pasivní komponentou na bázi substituovaného 1-fenyl-5-pyrazolonu obecného vzorce III



(III),

kde A_4 reprezentuje $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOCH}_3$, ve vodně kyselém prostředí za přítomnosti alkalických dusitanů, resp. kyseliny dusité, při teplotě 20 až 40 °C.

Pro uvedený způsob přípravy ve vodě nerozpustných azových barviv výše uvedené konstituce lze s výhodou použít prostředí vodného roztoku směsi kyseliny octové a kyseliny chlorovodíkové, jejichž přítomnost umožňuje optimální průběh chemických reakcí v pufrací oblasti reakční směsi.

Výhodou tohoto nového způsobu přípravy podle vynálezu je oproti doposud používaným technologickým postupům ta skutečnost, že diazotační a kopulační reakci lze s vysokým vý-
těžkem provádět v jediném míchaném reaktoru bez nutnosti rozpouštění reakčních komponent v minerálních kyselinách a alkalických loužích a bez použití chladičích médií in situ. Přitom optimální průběh chemických reakcí lze jednoduše zajistit udržováním hodnoty pH reakční směsi v intervalu pH (2 až 3,1). Kopulační reakci lze s výhodou sledovat pomocí skleněné elektrody, kdy konec této reakce je zřetelně indikován inflexním bodem na závislosti pH - t (čas), obr. 1.

Další výhodou tohoto způsobu přípravy je kratší reakční doba a nižší spotřeba kyselin oproti dvoustupňové syntéze a možnost regulace morfologie vznikajícího barviva očkovaním reakční směsi disperzí barviva požadovaného morfologického typu. Barvivo pak vzniká v krystalograficky jednotné formě s dobrou filtrovatelností. Tím také odpadá nutnost dlouhodobé tepelné expozice reakční směsi při vyšší teplotě 70 až 90 °C, která obvykle slouží pro převod krystalické modifikace barviva a získání dobře filtrovatelné formy.

Pro způsob přípravy ve vodě nerozpustných azových barviv podle vynálezu lze s výhodou použít přídavek povrchově aktivní látky do reakční směsi v koncentraci 0,1 až 1,0 %, která zde působí jako smáčedlo a dispergátor pevné fáze reakčních komponent. Prakticky mohou být použity běžné typy jak neionogenních tak anionaktivních povrchově aktivních látek. S výhodou lze také provést předúpravu reakčních komponent jemným suchým mletím na vhodných mlecích zařízeních. Kinetika chemických reakcí je totiž převážně řízena difúzní-

mi procesy, které v případě menší velikosti částic reakčních komponent probíhají na podstatně větším povrchu a tak příznivě ovlivňují i úhrnnou reakční rychlost.

Způsob přípravy ve vodě nerozpustných azových barviv podle vynálezu je ilustrován v následujících příkladech a výkresech. Na obr. 1 je vynesena křivka závislosti pH reakční směsi na čase, na obr. 2 je znázorněn výskyt krystalické modifikace A a B v konečném produktu, měřeno rtg difrakcí, přičemž na ose x jsou vyneseny mezirovinné vzdálenosti v 10^{-10} m a na ose y relativní intenzity.

Příklad 1

Do dobře míchané reakční nádoby s obsahem roztoku 0,1 molu kyseliny chlorovodíkové a 0,05 molu kyseliny octové ve 400 ml vody a 0,1 g tenzidu na bázi sulfatovaného 2-etylhexanolu se přidá jemně mletá směs 0,1 molu metylesteru kyseliny p-aminobenzoové a 0,1 molu 1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolonu. Do suspenze se za teploty cca 25 °C zvolna dávákuje roztok 0,103 molu dusitanu sodného v 50 ml vody. Po ukončení dávkování se upraví pH reakční směsi na hodnotu 2,5 až 2,9 přidávkou kyseliny chlorovodíkové (cca 0,05 molu) a suspenze se nechá míchat ještě 20 minut. (Pokud je průběh reakce monitorován pomocí skleněné elektrody, pak je konec reakce indikován dosažením minima na závislosti pH - čas, viz obr. 1). Barvivo vyloučené v krystalické modifikaci A (obr. 2) se z reakční směsi oddělí filtrací.

Příklad 2

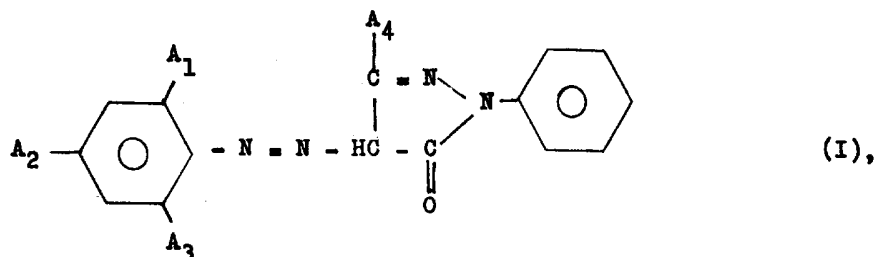
Postup přípravy je obdobný jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že jako vhodný tenzid je použit produkt na bázi oxyetylovaných mastných alkoholů $C_{12}-C_{18}$ cca 20 EO jednotkami a do reakční směsi je před uváděním roztoku dusitanu sodného přidán 1 g 30% disperze barviva s totožnou chemickou konstitucí v krystalické modifikaci B (obr. 2). Barvivo vyloučené z reakce je totožné s morfologickým typem očkovací disperze. Pro zmenšení objemu filtračního koláče se reakční směs krátkodobě zahřeje na teplotu 70 až 80 °C a filtruje.

Příklad 3

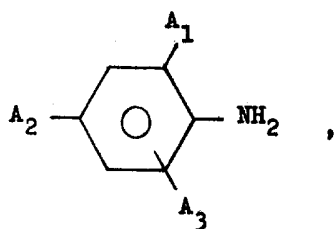
Do míchaného reaktoru s obsahem 400 ml vody, 0,05 molu kyseliny octové, 0,1 molu anilinu a 0,1 g tenzidu na bázi alkylbenzensulfonátů se nadávkuje 0,1 molu 1-fenyl-3-etyl-5-pyrazolonu v jemně mleté formě. Do suspenze se při teplotě 30 °C zvolna připouští roztok 0,1 molu dusitanu sodného v 50 ml vody. Hodnota pH reakční směsi se pomocí kyseliny chlorovodíkové udržuje v rozmezí 2,0 až 2,8. Po skončení dávkování se reakční směs míchá do vymizení pozitivní reakce na diazo (cca 30 min.) a filtruje.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

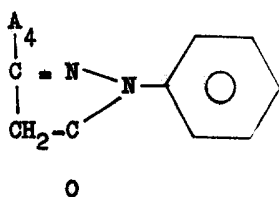
Způsob přípravy ve vodě nerozpustných azových barviv obecného vzorce I



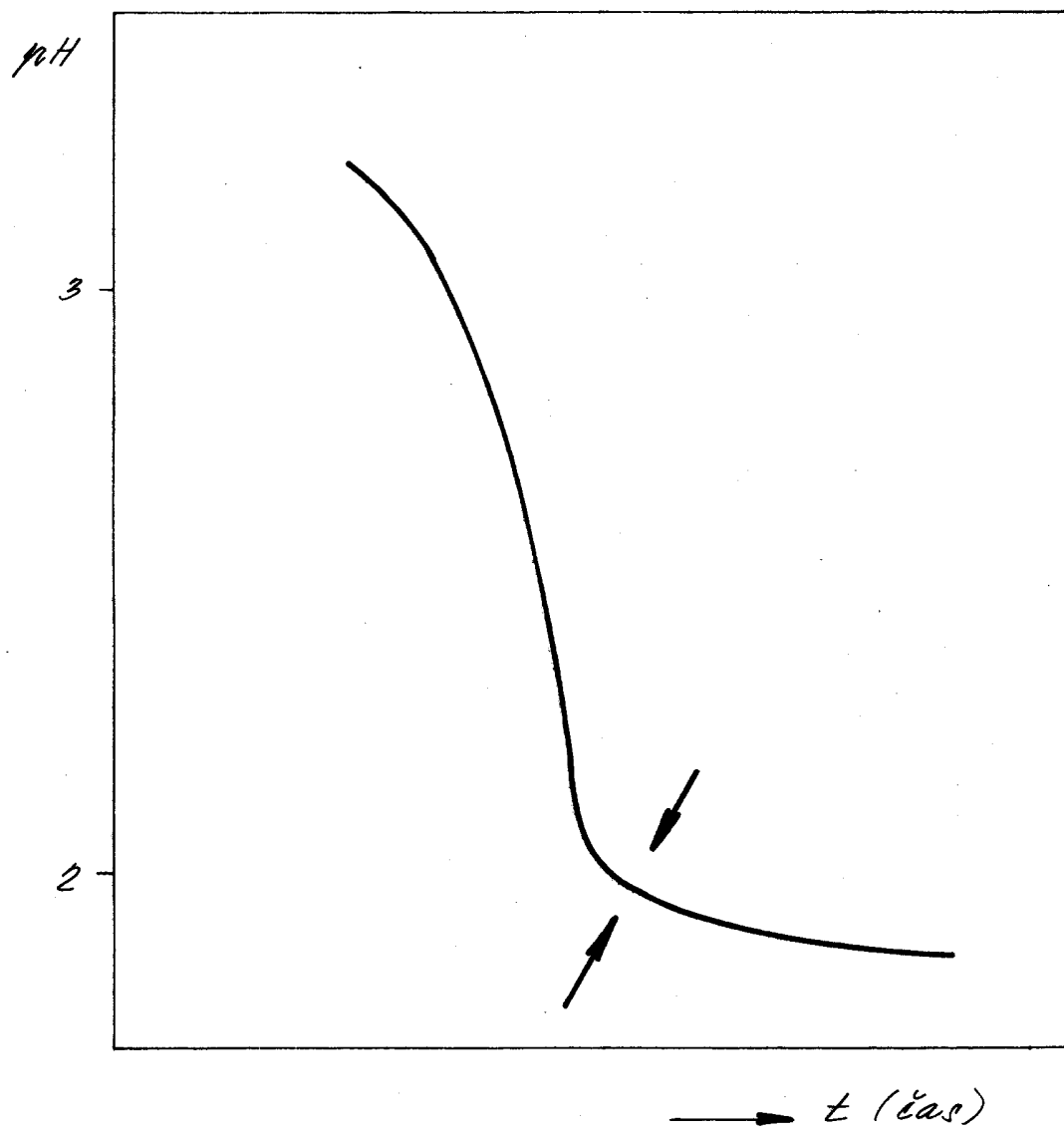
kde A_1 , A_2 , A_3 jsou shodné nebo různé substituenty a znamenají atom vodíku, skupinu $-\text{CH}_3$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, diazotací aromatických aminů obecného vzorce II



kde A_1 , A_2 , A_3 mají shora uvedený význam, a kopulací s kopulační komponentou obecného vzorce III

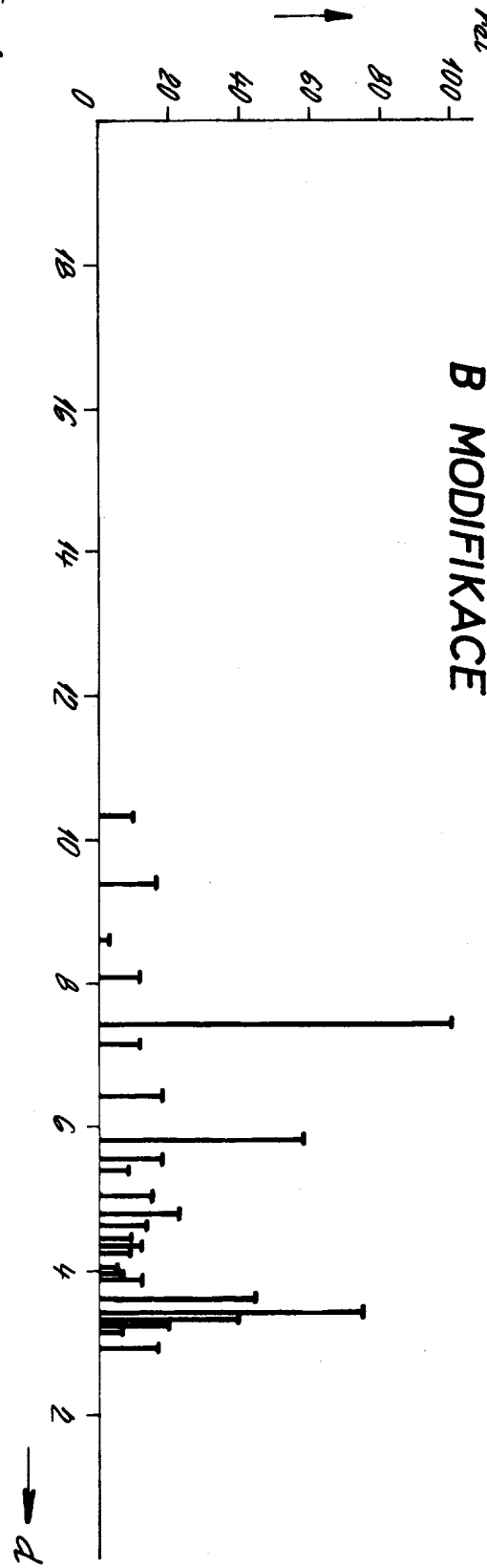


kde A_4 znamená skupinu $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOCH}_3$, vyznačený tím, že se diazotační a kopulační reakce provádí jako simultánní reakce směsi reakčních komponent ve vodně kyselém prostředí, obsahujícím směs kyseliny chlorovodíkové a kyseliny octové v reakčním prostředí s řízenou hodnotou pH popřípadě za přítomnosti povrchově aktivních látek anionaktivního a neionogenního charakteru a/nebo za přítomnosti očkovací disperze barviva v krystalické modifikaci požadovaného morfologického typu.

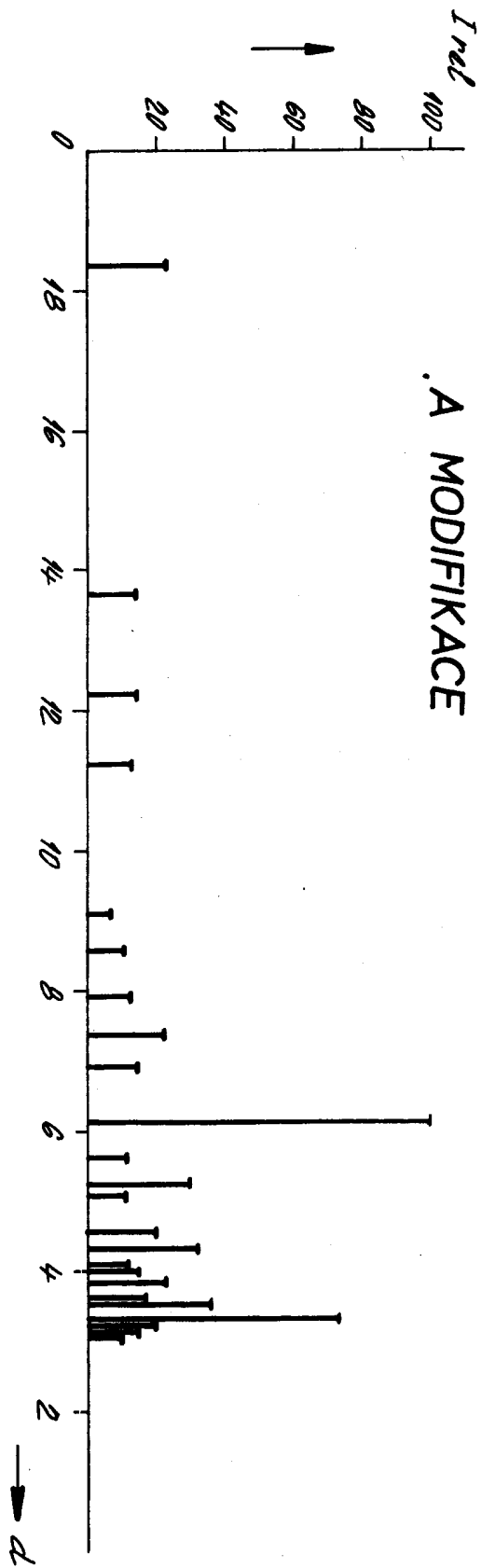


Obr. 1

B MODIFIKACE



A MODIFIKACE



Obr. 2