



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206228

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 04 10 79

(21) (PV 6753-79)

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 02 05 84

(51) Int. Cl.³

C 09 B 67/18

C 09 B 33/06

(75)

Autor vynálezu

HORÁČEK JOSEF ing. a NEČAS MIROSLAV ing., CSc., PARDUBICE

(54) Způsob izolace kondenzačních disazopigmentů

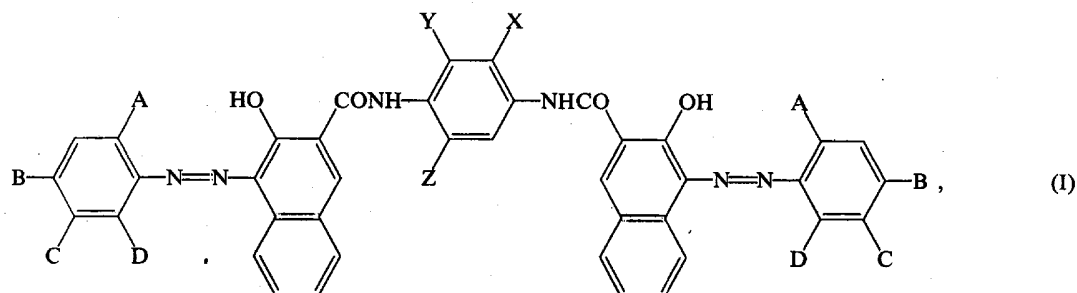
Vynález se týká způsobu izolace kondenzačních disazopigmentů z reakční směsi po kondenzaci halogenidu arylazokarboxylové kyseliny s aromatickým diaminem s využitím heterocyklických sloučenin na bázi morfolinu.

Kondenzační disazopigmenty se vyznačují výbornými aplikačními vlastnostmi: čistotou barevných odstínů, velkou kryvostí, stálostí na světle, vysokou nerozpustností a chemickou odolností atd. Mohou být úspěšně použity např. pro pigmentování olejových nátěrů, pro vypalovací laky, pro barvení termoplastů a to i při tak náročné aplikaci, jako je barvení polyolefinů ve hmotě. Známé postupy syntézy těchto pigmentů jsou popsány např. ve Švýc. pat. 297 020, 303 155, 304 984, 305 028, 397 913, NSR pat. 2 518 560, Fr. pat. 1 054 935, 1 089 809, 1 537 483, USA pat. 2 838 486, 2 912 428, Čs. pat. 142 857, 143 034, 146 444, Čs. aut. osv. 154 505, 155 048, 162 343 atd.

Při posledním stupni výroby kondenzačních disazopigmentů se provádí kondenzace halogenidu arylazokarboxylové kyseliny s aromatickým substituovaným nebo nesubstituovaným diaminem v prostředí indiferentního organického rozpouštědla. Z reakční směsi se při dosavadních způsobech izoluje pigment obvykle filtrací a promýváním rozpouštědlem (nejčastěji chlorovaným aromatickým uhlovodíkem) při teplotě nad 100 °C. Dokonalé promytí produktu kondenzace je nezbytným předpokladem vyhovujících aplikačních vlastností získaného pigmentu. Izolace pigmentu je tedy důležitou a náročnou operací, při které se spotřebuje velké množství organických rozpouštědel, jejichž výpary mohou ohrozit pracovní prostředí a jejichž regenerace je značně nákladná. Vysoké nároky jsou kladeny na konstrukční materiály separačních zařízení, které musí zabezpečit dokonalou funkci zařízení i při teplotách nad 100 °C.

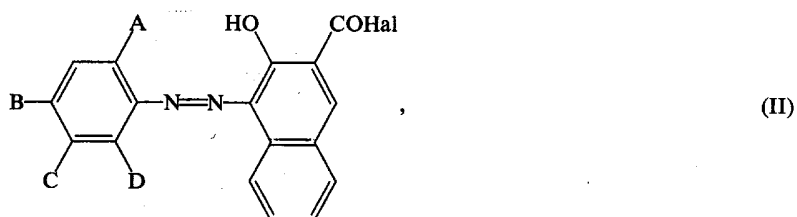
Způsobem podle vynálezu se podstatně zjednoduší izolace kondenzačních disazopigmentů z reakční směsi po kondenzaci, přičemž získaný produkt vykazuje všechny potřebné aplikační vlastnosti. Nový způsob

izolace kondenzačních disazopigmentů obecného vzorce



kde A, B, C, D jsou vodík, metyl, chlor, metoxyl, trifluormetyl, NO₂, CONH₂, COOCH₃ a X, Y, Z jsou vodík, metyl, chlor, CN

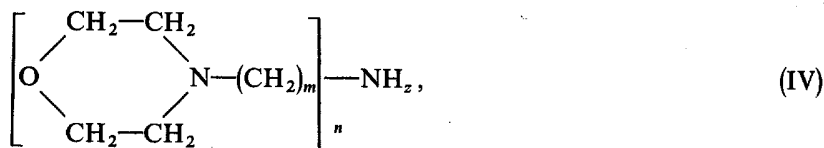
z reakční směsi po kondenzaci halogenidu arylazonaftoové kyseliny vzorce



kde A, B, C, D mají význam uvedený výše a Hal je chlor nebo brom, s aromatickým diaminem obecného vzorce



kde X, Y, Z mají význam uvedený výše, spočívá v tom, že na reakční směs po kondenzaci se působí morfolinem nebo ω-(morfolinyl)alkylaminem



kde $m = 2$ až 4 , $n = 1$ až 3 a $z = 3 - n$, v množství 10 až 90 % hmot. na pigment, při teplotě 40 až 100 °C, načež se pigment separuje a promyje metanolem nebo etanolem a případně ještě vodou.

Kondenzace halogenidu azokarboxylové kyseliny obecného vzorce II se substituovaným nebo nesubstituovaným aromatickým diaminem (obecného vzorce III) se provádí při teplotě 60 až 170 °C v prostředí indiferentního aromatického rozpouštědla, např. toluenu, xylenu, chlorbenzenu, dichlor- nebo trichlorbenzenu, nitrobenzenu, chlortoluenu nebo jejich směsí. Suspenze po kondenzaci obsahuje kondenzační disazopigment obecného vzorce I a dále nečistoty vzniklé vedlejšími reakcemi případně mající původ v použitých výchozích surovinách.

Podle vynálezu se na reakční směs po kondenzaci působí morfolinem nebo ω-(morfolinyl)alkylaminem obecného vzorce IV v množství 10 až 90 % hmot. na výsledný disazopigment. Jako ω-(morfolinyl)alkylaminu může být použito 2-(4-morfolinyl)etylaminu, 3-(4-morfolinyl)propylaminu, 4-(4-morfolinyl)butylaminu, bis-[2-(4-morfolinyl)etyl]aminu, bis-[3-(4-morfolinyl)propyl]aminu, bis-[4-(4-morfolinyl)butyl]aminu, tris-[2-(4-morfolinyl)etyl]aminu, tris-[3-(4-morfolinyl)propyl]aminu, tris-[4-(4-morfolinyl)butyl]aminu. Morfolin nebo ω-(morfolinyl)alkylamin se přidá do reakční směsi po ukončení kondenzace a směs se udržuje

za míchání při teplotě 40 až 100 °C po dobu 10 až 120 minut. Potom se pigment separuje filtrací nebo odstředěním, promyje metanolem nebo etanolem a případně ještě vodou. Výsledný produkt se usuší a rozeleme.

Působením morfolinu nebo ω -(morfolinyl)alkylaminu se dokonale rozpustí všechny vedlejší produkty kondenzační reakce a odstraní se nečistoty adsorbované na povrchu pigmentu. Samotný kondenzační disazopigment je v uvedených heterocyklických sloučeninách nerozpustný. Po separaci se z pigmentu odstraní zbytky matečného louhu promytím etanolem nebo metanolem. Způsobem izolace kondenzačních disazopigmentů podle vynálezu se podstatně zjednoduší závěrečná fáze přípravy těchto hodnotných, vysoce nerozpustných barviv. Zcela se odstraní náročné promývání produktu horkým indifferenčním organickým rozpouštědlem při teplotě nad 110 °C tak jak bylo prováděno při dosavadních postupech. Odpadá tedy i regenerace promývací kapaliny a snižují se požadavky na separační zařízení. Postup izolace podle vynálezu je výhodný z bezpečnostního i ekologického hlediska. Přitom výsledný pigment vykazuje všechny potřebné aplikační vlastnosti.

Způsob izolace kondenzačních disazopigmentů podle vynálezu je ilustrativně ukázán v následujících příkladech.

Příklad 1

Do vařálu opatřeného míchadlem a zpětným chladičem bylo předloženo 2,66 g 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu a 186 g *o*-dichlorbenzenu. Směs byla vyhřáta na 55 °C a za míchání bylo pak vneseno 12,1 g 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoylchloridu (99,3 %). Teplota byla udržována na 55 °C po dobu 60 minut, pak během 20 minut zvýšena na 145 °C a za míchání byla prováděna kondenzace 180 minut. Nato byla teplota snížena na 90 °C a do vařáku byl připuštěn morfolin v množství 66 % hmot. na hmotnost pigmentu. Směs byla při teplotě 90 °C míchána 120 minut a pak zfiltrována na vakuové nuči. Koláč byl pak promyt 400 ml etanolu o teplotě 70 °C a nakonec 200 ml destilované vody. Pigment byl usušen při teplotě 90 až 100 °C. Výtěžek byl 96,5 % teorie. Získaný produkt po rozemletí měl dobrou vydatnost a čistý odstín v olejovém nátěru a v polyvinylchloridu a byl migračně stálý.

Příklad 2

Do vařáku bylo předloženo 2,12 g 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu a 149 g toluenu. Po vyhřátí obsahu vařáku na 60 °C bylo přidáno 10,0 g 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoylchloridu (obsah aktivní látky 96,0 % hmot.) a pak byla prováděna kondenzace v proudu inertního plynu při teplotě 60 °C po dobu 60 minut a pak při 110 °C po dobu 180 minut. Potom byla teplota reakční směsi snížena na 90 °C a k suspenzi bylo přidáno 7,5 g bis-[3-(4-morfolinyl)propyl]-aminu a suspenze byla míchána 150 minut. Obsah vařáku byl zfiltrován na vakuové nuči, koláč promyt 350 ml etanolu a nakonec vodou. Produkt byl usušen do konstantní hmotnosti a rozemlet. Pigment připravený tímto postupem měl velmi dobré koloristické vlastnosti.

Příklad 3

Postupem jako v příkladu 1 byla provedena kondenzace 1,65 g 1,4-fenylendiaminu s 12,5 g 96 % 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoylchloridu v *o*-dichlorbenzenu. Po reakci byl ke směsi přidán 3-amino-propylmorfolin v množství 67 % hmot. na výsledný pigment. Reakční směs byla dále zpracována obdobným způsobem jako v příkladu 1. Ve srovnání s pigmentem připraveným dosavadním způsobem (promýváním pigmentu *o*-dichlorbenzenem o teplotě 140 °C) měl získaný produkt tyto koloristické vlastnosti:

V olejovém nátěru – síla 95/100
– odstín 1Ž

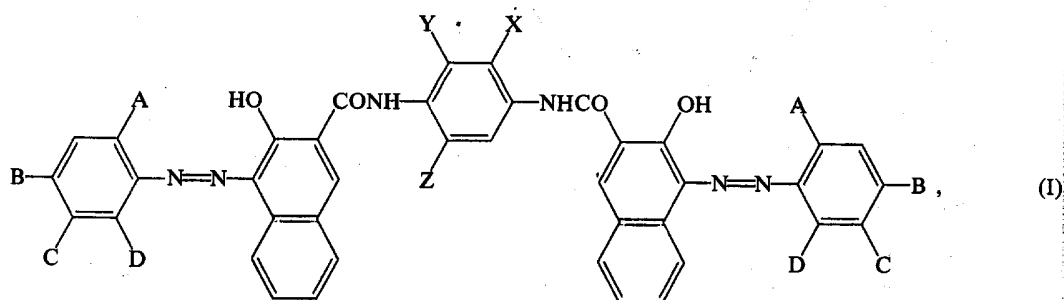
V polyvinylchloridu – síla 100/100
– odstín 1–2J
– migrace 5

Příklad 4

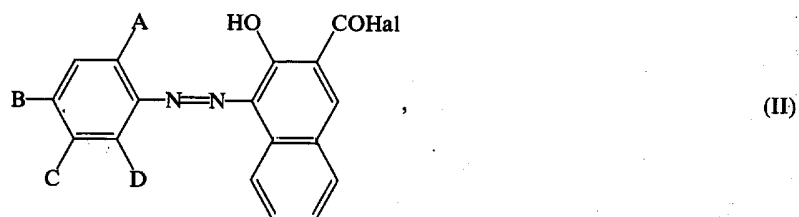
Postupem jako v příkladu 1 byla provedena kondenzace 2-chlor-1,4-fenylendiaminu s 1-(2-nitro-4-chlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoylchloridem v molárním poměru 1 : 2,1 v prostředí *o*-dichlorbenzenu. K reakční směsi po kondenzaci byl přidán morfolin v množství 80 % hmot. na pigment a dále opět pracováno jako v příkladu 1. Připravený pigment měl dobré koloristické vlastnosti a byl migračně stálý.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob izolace kondenzačních disazopigmentů obecného vzorce



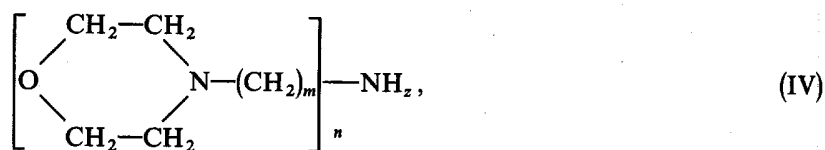
kde A, B, C, D jsou vodík, metyl, chlor, metoxyl, trifluormetyl, nitro, CONH_2 , COOCH_3 a X, Y a Z jsou vodík, metyl, chlor a CN, z reakční směsi po kondenzaci halogenidu arylazonaftoové kyseliny vzorce



kde A, B, C, D mají význam uvedený výše a Hal je chlor nebo brom, s aromatickým diaminem obecného vzorce



kde X, Y, Z mají význam uvedený výše, vyznačený tím, že na reakční směs po kondenzaci se působí morfolinem nebo ω -(morfolinyl)alkylaminem vzorce



kde $m = 2$ až 4 , $n = 1$ až 3 a $z = 3 - n$, v množství 10 až 90 % hmot. na pigment, při teplotě 40 až 100 °C, načež se pigment separuje a promyje metanolem nebo etanolem.