



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205831

(II)

(B1)

(22) Přihlášeno 22 03 79

(21) (PV 1874-79)

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 02 05 84

(51) Int. Cl.³
C 09 B 29/20

(75)

Autor vynálezu

NEČAS MIROSLAV ing. CSc.,
HORÁČEK JOSEF, ing., PARDUBICE,
KRULIŠ JAN ing., HRADEC KRÁLOVÉ,
ČERMÁK JIŘÍ ing. CSc. a KADLECOVÁ JANA ing., PARDUBICE

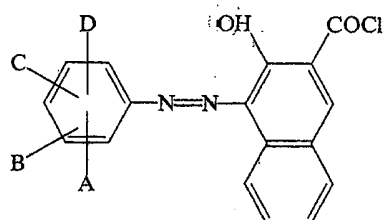
(54) Způsob přípravy arylazonaftoylchloridů

Vynález se týká způsobu přípravy arylazonaftoylchloridů chloridací příslušné arylazonaftoové kyseliny, předem upravené povrchově aktivní látkou.

Arylazonaftoylchloridy jsou významnými barvářskými meziprodukty sloužícími pro výrobu například azokondenzačních pigmentů. Jejich přípravu chloridací odpovídající karboxylové kyseliny popisují četné patenty, například švýc. pat. 359 498, 448 330, brit. pat. 820 444, NSR pat. 1 816 990, 2 126 767, 2 410 723 atd. Chloridace arylazonaftoové kyseliny se provádí v suspenzi obvykle v prostředí chlorovaného aromatického uhlovodíku a jako chloridačního činidla může být použito například thionylchloridu. Suspenze arylazonaftoové kyseliny v chlorovaném aromatickém uhlovodíku má z technologického hlediska velice nevýhodné reologické vlastnosti, takže pro chloridaci může být použita pouze velmi nízká koncentrace například 5 až 15 % hmot. Při vyšší koncentraci nelze chloridaci provádět, protože reakční směs není možno účinně míchat, takže reakce pak probíhá v nehomogenním systému a důsledkem toho je i nižší konverze, tj. nižší výtěžky arylazonaftoylchloridu. Nízká koncentrace suspenze při chloridaci klade i vyšší nároky na regeneraci rozpouštědel.

Nyní bylo zjištěno, že uvedené nedostatky se odstraní způsobem přípravy arylazonaftoylchloridů podle vynálezu.

Způsob přípravy arylazonaftoylchloridů obecného vzorce I

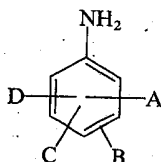


(I)

kde ABCD znamenají vodík, metyl, chlor, brom, metoxyl, nitro, —CONH₂, —COOCH₃, chloridací při-

slušné arylazonaftoové kyseliny thionylchloridem při teplotě 70 °C až 150 °C, v prostředí aromatického rozpouštědla v suspenzi spočívá podle vynálezu v tom, že pro chloridaci se použije arylazonaftoová kyselina upravená kondenzačním produktem formaldehydu s α - nebo β -naftalensulfonovou kyselinou, nebo sulfonovaným kondenzátem fenolu o obsahu 5 až 10 % hmot., kresolu 50 až 80 % hmot. a formaldehydu 15 až 30 % hmot. v množství 0,5 % až 10 % hmot. na arylazonaftoovou kyselinu, která se použije o koncentraci 15 % až 30 % hmot. vztaženo na celkovou hmotnost reakční směsi.

Výchozí arylazonaftoová kyselina se pro chloridaci podle vynálezu připraví kopulací diazotovaného aminu obecného vzorce II



(II)

s kyselinou 2-hydroxy-3-naftoovou. Jako amin může být použit například anilin, *o*-, *m*-, *p*-chloranilin, 2,4-dichloranilin, 2,4,5-trichloranilin, 2-metyl-3-chloranilin, *o*-, *m*-, *p*-nitroanilin, 2,4-dinitroanilin, 2-nitro-4-metoxyanilin, dimylester kyseliny aminotereftalové, dimylester kyseliny 5-aminobenzen-1,3-dikarboxylové, 5-aminobenzen-1,3-dikarboxamid, atd.

Arylazonaftoová kyselina se podle vynálezu upraví povrchově aktivní látkou, jako například kondenzačním produktem formaldehydu s α - nebo β -naftalensulfokyselinou nebo formaldehydu s β -naftolsulfokyselinou, kondenzačními produkty naftalensulfonové nebo hydroxysubstituované naftalensulfonové kyseliny s kresolem a formaldehydem, případně se použijí sulfonované kondenzáty fenolu, krezolu a formaldehydu atd.

Úprava arylazonaftoové kyseliny se provede v suspenzi této kyseliny ve vodě za míchání a za přídavku 1 až 30 % hmot. povrchově aktivní látky na množství kyseliny. Suspenze se pak zbaví vody filtrací a koláč se vysuší při teplotě 60° až 110° C tak, aby zbytková vlhkost nepřevyšovala 0,5 % hmot. Vyšší obsah vlhkosti vede ke snížení výtěžku při chloridaci.

Povrchově aktivní látka se při této úpravě adsorbuje na povrch arylazonaftoové kyseliny v množství 0,5 % až 10 % hmotn. na kyselinu. To má za následek příznivou změnu v reologických vlastnostech suspenze arylazonaftoové kyseliny v organických rozpouštědlech, zejména v chlorovaných aromatických uhlovodících. Bylo zjištěno, že suspenze arylazonaftoové kyseliny například v *o*-dichlorbenzenu se chová jako neneutronovská kapalina a její tokové vlastnosti je možno popsat rovnicí

$$\tau = KD^n,$$

kde τ je velikost tečného napětí, D je rychlost smykové deformace, K koeficient konzistence a n index toku. S použitím upravené arylazonaftoové kyseliny je možno připravit dobře míchatelné suspenze této látky, například v chlorovaných aromatických rozpouštědlech o koncentracích 15 % až 30 % hmotn., které pak mohou být použity pro chloridaci.

Chloridace upravené arylazonaftoové kyseliny se podle vynálezu provádí thionylchloridem při teplotě 70° až 150 °C v prostředí organického rozpouštědla, například benzenu, toluenu, xylenů, chlorbenzenu, dichlorbenzenu, chlorovaných toluenů nebo xylenů nebo jejich směsí. Jako katalyzátor chloridace se používá dimetylformamid v množství 0,5 % až 8,0 % hmotn. na arylazonaftoovou kyselinu.

Výhodou způsobu přípravy arylazonaftoylchloridů podle vynálezu je, že se chloridace arylazonaftoové kyseliny provádí v suspenzi o vyšší koncentraci než při dosavadních postupech v důsledku dosažených změn v reologických vlastnostech suspenze arylazonaftoové kyseliny v aromatickém rozpouštědle. Sníží se tak spotřeba rozpouštědla, a přitom chloridace probíhá do vysokého stupně konverze. Získaný arylazonaftoylchlorid je kvalitní a při jeho dalším použití, například pro přípravu azokondenzačních pigmentů, se získají produkty s velmi dobrými parametry.

Způsob přípravy arylazonaftoylchloridů podle vynálezu je ilustrativně ukázán v následujících příkladech.

Příklad 1

Úprava arylazonaftoové kyseliny se provádí tak, že k suspenzi 87 g kyseliny v 1140 g vody se přidá 22,5 g kondenzátu β -naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem (Kortamol NNO). Směs se 60 min míchá za laboratorní teploty, pak zfiltruje na Büchnerově nuči a koláč se usuší do konstantní hmotnosti při 90 °C. Produkt se rozeře. Pak se provede chloridace této upravené kyseliny. Do trojhrdlé baňky opatřené míchadlem a zpětným chladičem se předloží 30,0 g kyseliny – [1-(2,5-dichlorfenylazo)-2-hydroxynaftoové] –

upravené popsaným způsobem a 90 g *o*-dichlorbenzenu. Po rozmíchání suspenze se přidá 3,0 g dimetylformamidu a připustí se 12 g thionylchloridu. Směs se 15 min míchá a pak vyhřeje na teplotu 110 °C a takto se za míchání udržuje 2 hodiny. Obsah baňky se pak ochladí na 0 °C a zfiltruje na Büchnerově nuči. Koláč na filtru se promyje *o*-dichlorbenzenem. Získaná pasta 1-(2,5-dichlorfenylazo)-2-hydroxy-3-naftoylchloridu v *o*-dichlorbenzenu měla sušinu 53,8 % hmotn., obsah chloridu v sušině 98,7 % hmotn.

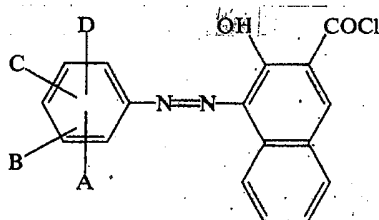
Stejným postupem byla provedena chloridace neupravené kyseliny 1-(2,5-dichlorfenylazo)-2-hydroxy-3-naftoové. Suspenze byla velmi obtížně míchatelná, obsah chloridu v sušině produktu 94 % hmot.

Příklad 2

Po úpravě kyseliny 1-(2,5-dichlorfenylazo)-2-hydroxynaftoové kondenzačním produktem 2-naftol-6-sulfo-kyseliny s formaldehydem a kresolem (Kortamol SS) se postupem chloridace jako v příkladu 1 dosáhne stejných výsledků.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy arylazonaftoylchloridů obecného vzorce I



(I)

kde ABCD znamenají vodík, metyl, chlor, brom, metoxyl, nitro, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOCH}_3$, chloridací příslušné arylazonaftoové kyseliny thionylchloridem při teplotě 70 °C až 150 °C v prostředí aromatického rozpouštědla v suspenzi vyznačený tím, že pro chloridaci se použije arylazonaftoová kyselina upravená kondenzačním produktem formaldehydu s α - nebo β -naftalensulfonovou kyselinou nebo produktem, připraveným kondenzací 5 až 10 % hmotnostních sulfonovaného naftolu, 50 až 80 % hmotnostních kresolu a 15 až 30 % hmotnostních formaldehydu, v množství 0,5 až 10 % hmotnostních vztaženo na arylazonaftoovou kyselinu, která se použije v koncentraci 15 % až 30 % hmotnostních vztaženo na celkovou hmotnost reakční směsi.