

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210295
(11) (B₁)

(22) Přihlášeno 28 07 80

(21) (PV 5280-80)

(40) Zveřejněno 30 04 81

(45) Vydáno

(51) Int. Cl.³
C 09 B 35/025

(75)

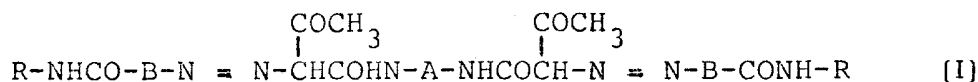
Autor vynálezu

GUTWIRTH KAREL ing., BOHDANEČ U PARDUBIC
a DOBROVOLNÝ JAN ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob čištění azokondenzačních pigmentů

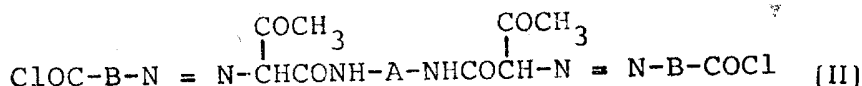
Způsob čištění azokondenzačních pigmentů žlutých odstínů rozpouštěním surového pigmentu v kyselině sírové o koncentraci 85 až 100 % při teplotě $\leq 80^{\circ}\text{C}$. Vzniklý roztok se zředí vodou, čímž dojde k vysrážení pigmentu vyhovující čistoty.

Vynález se týká způsobu čištění azokondenzačních pigmentů a je vhodný zvláště pro odstraňování vedlejších látek ze surových azokondenzačních pigmentů žlutých odstínů. Tyto pigmenty obecného vzorce I vznikají kondenzací dichloridů dikarboxylových kyselin (které obsahují v molekule dvě azoskupiny) s aromatickými aminy v prostředí indierentních organických rozpouštědel. Konstituci azokondenzačních pigmentů vystihuje obecný vzorec I



kde R je aryl a A a B arylen, případně dále substituované skupinami nemajícími solubizační charakter.

Kondenzace dichloridů dikarboxylových kyselin obecného vzorce II



s aromatickými aminy obecného vzorce III



probíhá v prostředí organických rozpouštědel jako je xylen, chlorbenzen, chlortolueny, nitrobenzen, o-dichlorbenzen nebo trichlorbenzen za vyšších teplot obvykle 100 až 180 °C v závislosti na druhu rozpouštědla, reagujících látek a případně použitého katalyzátoru. Výtěžek kondenzace se obvykle pohybuje kolem 95 % výtěžku teoretického. Vedlejší reakce probíhají v malé míře, ale přesto je třeba jejich produkty odstraňovat. Jejich přítomnost ve vyráběném pigmentu je nežádoucí, neboť jednak zhoršují stálosti pigmentu a jednak v důsledku svého zabarvení zhoršují brilanci odstínu pigmentu. Mimo vedlejší látky organického charakteru je třeba odstranit i přítomné látky anorganické povahy. Obvyklý postup je ten, že po kondenzaci látek II a III se z reakční suspenze izoluje pigment filtrací a filtrační koláč se promývá postupně horkým rozpouštědlem, v jehož prostředí probíhá kondenzace, horkým metanolem nebo etanolem a horkou vodou. Filtrace a promývání jsou poměrně zdlouhavé, rozpouštědla a jejich směsi je třeba nákladně regenerovat a ztráty, k nimž přitom dochází, jsou úměrné množství, v jakém jsou rozpouštědla používána.

Nyní bylo nalezeno, že produkty vedlejších reakcí lze z pigmentu odstranit nejen promýváním organickými rozpouštědly, ale i přesrážením surového pigmentu z kyseliny sírové. Za tímto účelem lze postupovat několika způsoby. Především je možno separovat z kondenzační suspenze surový pigment filtrací, ze surové nepromyté pasty odstranit organické rozpouštědlo sušením, surový pigment rozpustit v koncentrované

kyselině sírové a pigment ve vyhovující čistotě a formě vysrážet z roztoku zředěním vodou.

Druhou možností je použít k rozpouštění v kyselině sírové přímo pastu surového pigmentu s obsahem organického rozpouštědla. Po rozpuštění pigmentu v kyselině sírové se oddělená vrstva organického rozpouštědla separuje a roztok pigmentu v kyselině sírové se dále zpracuje, jak je naznačeno výše.

Třetí možností je použít přímo suspenzi pigmentu v organickém rozpouštědle po skončení kondenzační reakce. Po promíslení suspenze s koncentrovanou kyselinou sírovou se pigment opět rozpustí v kyselině a

vrstva organického rozpouštědla se oddělí.

Použije-li se pro rozpouštění kyselina sírová o koncentraci kolem 90 % hmot., vyloučí se postupně z roztoku sulfát pigmentu, který je možno odfiltrovat a rozmícháním ve vodě z něho uvolnit pigment.

Pro rozpouštění lze použít kyselinu sírovou o koncentraci nad 85 %, optimální koncentrace je v rozmezí 88 až 98 %. Množství použité kyseliny sírové lze měnit v rozmezí hmotnostně 2 až 20 dílů kyseliny sírové na 1 díl pigmentu, výhodný poměr je 7 až 12 dílů na 1 díl pigmentu.

Rozpouštění pigmentu v kyselině sírové se provádí při normální nebo zvýšené teplotě, a to až do teploty 80 °C. Použitelný je též způsob, při kterém se pigment (nebo jeho směs s organickým rozpouštědlem) nasazuje do kyseliny sírové při teplotě cca 20 °C a teplota vzniklé směsi se postupně zvyšuje až do 80 °C teprve během rozpouštění.

Významný vliv na kvalitu pigmentu má způsob srážení pigmentu z jeho roztoku v kyselině sírové do vody. Průběhem srážení lze v určitých mezích ovlivnit velikost, tvar a krystalovou strukturu částic pigmentu. Srážení lze provádět napouštěním roztoku pigmentu v kyselině sírové do předložené vody o teplotě 0 až 100 °C za intenzivního míchání. Roztok pigmentů lze také do vody rozstříkovat nebo rozprašovat.

S výhodou lze použít též kontinuálních způsobů srážení, při kterých se do směšovače přivádí v odpovídajících množstvích kontinuálně roztok pigmentu v kyselině sírové a voda. Kontinuální způsob srážení může být jednostupňový, při kterém množství vody je nastaveno tak, že po smísení s roztokem pigmentu v kyselině sírové je výsledná koncentrace kyseliny sírové v kapalně fázi vzniklé suspenze 5 až 30 %. U vícestup-

řivých způsobů srážení je mísení s vodou provedeno ve skocích, např. u dvojstupňového se v prvním stupni přidává takové množství vody, aby koncentrace kyseliny sírové po smísení byla 70 až 80 % a ve druhém stupni, po přidání další vody, se koncentrace kyseliny sírové sníží na výsledných 5 až 30 %.

Pigmenty obecného vzorce I, jichž se vý-
nález týká, se získají, jak shora uvedeno,
kondenzací vhodných dichloridů dikarboxy-
lových kyselin obecného vzorce II s aroma-
tickými aminy obecného vzorce III.

Dichlorid dikarboxylové kyseliny obecné-
ho vzorce II se získá chloridací mezibarviva,
které ve své molekule obsahuje dvě karbo-
xylové skupiny a dvě azoskupiny. Pro pří-
pravu takovýchto mezibarviv lze použít jako
aktivních komponent diazotovaných amino-
karboxylových kyselin. Se zřetelem na apli-
kační vlastnosti pigmentů jsou to zvláště
kyseliny aminobenzoové jako:

- kyselina 3-aminobenzoová
- " 3-amino-4-chlorbenzoová
- " 3-amino-4-methylbenzoová
- " 3-amino-4-metoxybenzoová
- " 3-amino-6-chlorbenzoová
- " 3-amino-4, 6-dichlorbenzoová
- " 3-amino-4-karbmetoxybenzoová
- " 3-amino-4, 6-dimethylbenzoová
- " 2-amino-4-chlorbenzoová
- " 2-amino-5-chlorbenzoová
- " 4-aminobenzoová
- " 4-amino-3-nitrobenzoová.

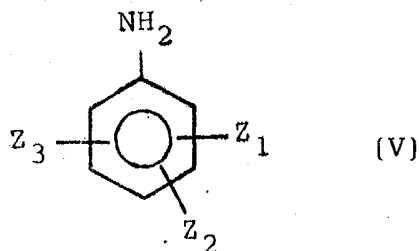
Z pasivních komponent pro přípravu me-
zibarviv se jako nejvhodnější jeví bisaceto-
acetylované 1,4-diaminobenzeny jako:

- 1,4-diaminobenzen
- 1,4-diamino-2-chlorbenzen
- 1,4-diamino-2-methylbenzen
- 1,4-diamino-2-metoxybenzen
- 1,4-diamino-2-kyanbenzen
- 1,4-diamino-2-trifluormethylbenzen
- 1,4-diamino-2,5-dichlorbenzen
- 1,4-diamino-2,5-dimethylbenzen
- 1,4-diamino-2-chlor-5-methylbenzen
- 1,4-diamino-2-metoxy-5-methylbenzen

případně též

- 1,3-diaminobenzen
- 1,3-diamino-4-chlorbenzen
- 1,3-diamino-4,6-dichlorbenzen
- 1,5-diaminonafthalen
- 2,6-diaminonafthalen.

Z aromatických aminů obecného vzorce
III vhodných z hlediska užitných vlastností
azokondenzačních pigmentů jsou pro kon-
denzaci vhodné v první řadě deriváty anilinu
obecného vzorce V



kde Z_1 , Z_2 , Z_3 jsou halogen-, alkyl-, alkoxy-,
fenoxyl-, trifluormetyl-, nitro-, karbalkoxy-,
kyano-, acylamino-, arylamino-, alkylkarba-
moyl- nebo arylkarbamoylskupina. Jsou to
např. 2-, 3- nebo 4-chloranilin; 2,5- nebo
2,4-dichloranilin; 3,4,5- nebo 2,4,5-trichlor-
anilin; 4-bromanilin; nitroaniliny jako 2-, 3-
nebo 4-nitroanilin a 2,4-dinitroanilin; alkyl-
aniliny jako jsou toluidiny, xyloidiny, halo-
genalkylaniliny jako 3-trifluormetylanilin,
arylaniliny jako 4-aminodifenylalkoxy- nebo
aryloxyaniliny jako 2-etoxyanilin, 2- nebo
4-metoxyanilin, 2,5-dimetoxyanilin, 4-amino-
difenyleter a 2-aminodifenyleter, kyananili-
ny jako je 3-kyananilin a anilin substituova-
ný arylkarbamoyl-, arylamino-, acylamino-
nebo karbmetoxykupinou jako metylester
kyseliny 2-, 3- nebo 4-aminobenzoové, di-
metylester kyseliny aminotereftalové nebo
aminoisoftalové, anilid kyseliny 3-amino-
nebo 4-aminobenzoové, 4- nebo 3-acetamido-
anilin, 4-aminodifenylamin. Vhodné jsou ta-
ké deriváty anilinu substituované současně
několika různými substituenty jako

- 4-chlor-2-nitroanilin
- 2-chlor-4-nitroanilin
- 3-chlor-2-metylanilin
- 5-chlor-2-metylanilin
- 4-chlor-2-metylanilin
- 6-chlor-2-metylanilin
- 2-chlor-5-metylanilin
- 2-chlor-4-metylanilin
- 3-chlor-4-metylanilin
- 4-chlor-2-trifluormetylanilin
- 2-chlor-5-trifluormetylanilin
- 4-chlor-2-metoxyanilin
- 2-chlor-4-metoxyanilin
- 5-chlor-2-metoxyanilin
- 4-chlor-2,5-dimetoxyanilin
- 5-chlor-2,4-dimetoxyanilin
- 4-chlor-2-metoxy-5-metylanilin
- 2-metoxy-5-metylanilin
- 5-metoxy-2-metylanilin
- 2-metoxy-5-trifluormetylanilin
- 4-acetamido-3-metoxyanilin
- 4-metyl-2-nitroanilin
- 2-metyl-5-nitroanilin
- 4-metyl-3-nitroanilin
- 2-metyl-4-nitroanilin
- 2-metoxy-4-nitroanilin
- 4-metoxy-2-nitroanilin
- 2-metoxy-5-nitroanilin
- 2,5-dimetoxy-4-nitroanilin
- 2-metoxy-5-metyl-4-nitroanilin
- 2-kyan-4-nitroanilin
- 2-fenoxi-5-trifluormetylanilin
- 2-(4-chlorfenoxi)-4-chlor-5-trifluormetyl-
anilin
- 2-(4-metylfenoxi)-4-chlor-5-trifluormetyl-
anilin
- 2-(2,4-dichlorfenoxi)-4-chlor-5-trifluormetyl-
anilin
- 2-(4-metoxifenoxi)-3-trifluormetylanilin
- 2-(4-tercbutylfenoxi)-5-trifluormetylanilin
- 2-(4-isopropylfenoxi)-5-trifluormetylanilin
- 2-(3-chlor-4-isopropylfenoxi)-5-trifluor-
metylanilin

4-(4-chlorfenoxy)anilin
 5-chlor-2-(4-chlorfenoxy) anilin
 2,5-dichloranilid kyseliny 3-amino-4-chlorbenzoové
 5-chlor-2-metylanilid kyseliny 3-amino-4-karbmetyoxybenzoové
 3-chlor-2-metylanilid kyseliny 3-amino-4-metoxibenzoové
 2,5-dichloranilid kyseliny 3-amino-4-metylbenzoové
 4-chlor-2-metoxyanilid kyseliny 3-amino-4-chlorbenzoové
 4-chlor-2-metoxy-5-metylanilid kyseliny 3-amino-4-chlorbenzoové
 2-chlor-4-metylanilid kyseliny 3-amino-4-chlorbenzoové.

Dichloridy dikarboxylových kyselin obecného vzorce II lze kondenzovat i s dalšími aminy jako je např. 1-aminonafalen, 1-aminoantrachinon, 1-amino-5-chlorantrachinon nebo 1-amino-5-benzoylaminoantrachinon.

Pigmenty připravené postupem podle vynálezu mají široké použití, poněvadž jsou termostabilní, stále na světle, v organických rozpouštědlech i v migraci. Může jich být použito k barvení polypropylenu, polyvinylchloridu, polyakrylonitrilu, polystyrenu, polyesteru, polyamidu, polyuretanu, kaučuků, v lakařském průmyslu apod.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

Příklad 1

35,3 g dichloridu dikarboxylové kyseliny připravené kopulací diazotované 3-amino-4-chlorbenzoové kyseliny s 1,4-bisacetoacetylamin-2,5-dimetylbenzenem v molárním poměru 2:1 se kondenzuje s mírným přebytkem 5-chlor-2-metylanilinu v prostředí o-dichlorbenzenu. Po skončené kondenzaci se ze suspenze při teplotě 120 až 140 °C odfiltruje surový pigment a filtrační koláč se vysuší. Získá se 44,5 g suchého pigmentu, který se smícháním rozpustí v 134 g 99% kyseliny sírové při teplotě 40 °C. Roztok pigmentu se za stálého míchání přikape do 800 g vody při teplotě 90 °C, pigment se izoluje filtrací, promyje vodou s přidávným přídavkem amoniaku do neutrální reakce, vysuší a roze-mele.

Příklad 2

230 g chlorbenzenové pasty s obsahem 46 g surového pigmentu obecného vzorce I, kde A je 2,5-dichlor-1,4-fenylen, B je 4-karb-

metoxy-1,3-fenylen s akrylkarbamoylskupinou v poloze 1 a R je 2,5-dichlorfenyl, se za dobrého míchání vnese při teplotě 20 °C do 550 g koncentrované kyseliny sírové. Jakmile se pigment rozpustí, míchání se zastaví a oddělená chlorbenzenová vrstva se separuje. Roztok pigmentu v kyselině sírové se za dobrého míchání přidá při teplotě 20 až 30 °C do 6000 g vody, azeotropickou destilací se oddestilují zbytky chlorbenzenu, pigment se odfiltruje, promyje vodou a usuší.

Příklad 3

1400 g o-dichlorbenzenové suspenze s obsahem 89 g surového pigmentu připraveného kondenzací 3-chlor-2-metylanilinu s dichloridem obecného vzorce II, kde A je 2-chlor-5-metyl-1,4-fenylen a B je 4-chlor-1,3-fenylen s karbonylchloridovou skupinou v poloze 1, se míchá s 1200 g 99% kyseliny sírové, až se všechny pigment rozpustí. Horní dichlorbenzenová vrstva se oddělí a roztok surového pigmentu v kyselině sírové se zpracuje jak je popsáno v příkladu 2.

Příklad 4

115 g surového pigmentu připraveného kondenzací 5-chlor-2-(4-chlorfenoxy) anilinu s dichloridem dikarboxylové kyseliny obecného vzorce II, kde A je 2-chlor-1,4-fenylen a B je 6-chlor-1,3-fenylen s karbonylchloridovou skupinou v poloze 1, se při teplotě 20 °C rozpustí v 1100 g 90% kyseliny sírové, roztok se dále míchá, dokud se z něho nevytloučí žlutá sraženina, která se odfiltruje, za míchání se vnese do 7500 g vody, roztok se zahřeje k varu, zfiltruje a promyje vodou do neutrální reakce. Po usušení se získá 108 g žlutého pigmentu.

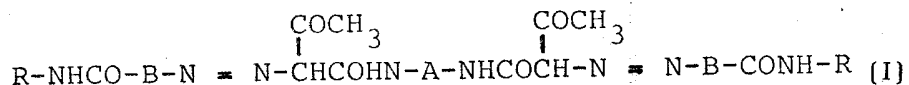
Příklad 5

Připraví se roztok pigmentu v kyselině sírové způsobem podle příkladu 2 nebo 3. Po oddělení vrstvy rozpouštědla se tento roztok kontinuálně intenzivně mísí s vodou v takovém množství, aby výsledná koncentrace kyseliny sírové ve směsi byla 60 až 80%. Vzniklá směs se pak po krátké časové prodlevě 0,5 až 60 sekund mísí s dalším množstvím vody na výslednou koncentraci kyseliny sírové v kapalně fázi 5 až 30%. Vzniklá suspenze se dále zpracuje způsobem podle příkladu 2.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čištění azokondenzačních pigmentů obecného vzorce I

acylamino-, arylamino-, alkylkarbamoyl-
nebo arylkarbamoylskupina, vyznačený



kde A je arylenový zbytek případně dále substituovaný jedním nebo dvěma atomy halogenu, alkyl-, alkoxy-, trifluormetyl-, nebo kyanoskupinou, B je fenylen případně substituovaný halogenem, alkyl-, alkoxy-, trifluormetyl-, karbalkoxy- nebo nitroskupinou a R je aryl případně substituovaný jednou až třemi skupinami jako je halogen-, alkyl-, alkoxy-, fenoxi-, trifluormetyl-, nitro-, karbalkoxy-, kyano-,

tím, že surový pigment se rozpustí v kyselině sírové o koncentraci 85 až 100 %, při teplotách do 80 °C a zředěním roztoku, případně hydrolýzou vzniklého sulfátu vodou, se vysráží pigment.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že k rozpuštění v kyselině sírové se použije suchý pigment nebo jeho pasta či suspenze v tom organickém rozpouštědle, ve kterém byl pigment připraven.