



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

236 118

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 08 83
(21) PV 5888-83

(51) Int. Cl.³
C 09 B 45/26

(40) Zveřejněno 17 09 84
(45) Vydáno 01 08 87

(75)
Autor vynálezu

RŮŽIČKA KAREL ing., SMĚKAL OTTO ing.,
LORENC JOSEF, PARDUBICE, HOCHMANNOVÁ MARIE, STARÝ MÁTEŘOV,
MAXA MILAN ing., SUK JIŘÍ dipl.tech.
ROŠKOT MILAN dipl.tech. ÚSTÍ NAD LABEM, JAKL JAROSLAV ing., PARDUBICE

(54)

Jednostupňový způsob přípravy symetrických
kovokomplexních barviv

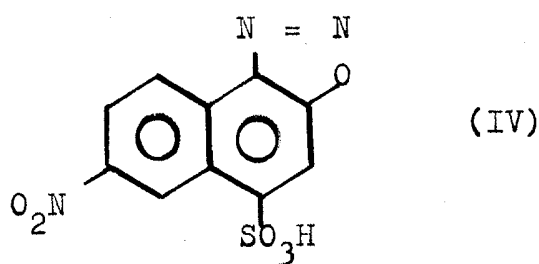
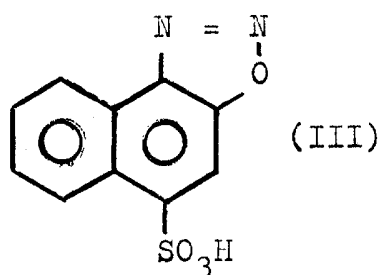
Vynález se týká jednostupňového způsobu přípravy symetrických kovokomplexních barviv simultánní azokopulací a chromací.

Doposud známé způsoby přípravy uvedených kovokomplexních azobarviv spočívají v působení chromačních činidel jakými jsou mravenčan chromitý, octan chromitý, síran chromitý popřípadě síran chromitodraselný a kyselina chromsalicylová na předem připravená azobarviva odpovídající konstituce (Brit.pat. 740 589; 747 872; 813 186; US pat. 2 871 232) nebo působením předem připravených kovokomplexních azobarviv v molárním poměru 1 : 1 na výše uvedená azobarviva (AO 187 288 - 90; 187 149 - 50), přičemž chromační proces probíhá obvykle za vysoké teploty a za tlaku po dobu 8 až 40 hodin. Mimo tento fakt příprava samotných výchozích azobarviv odpovídajících výchozím diazotačním komponentám III a IV probíhá jednoznačně až za přítomnosti $ZnCl_2$, který je také pro přípravu těchto azobarviv běžně používán.

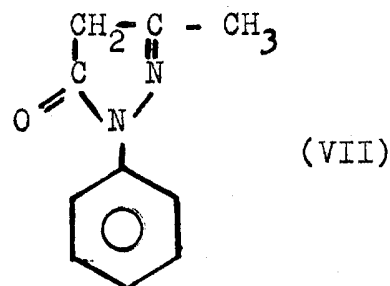
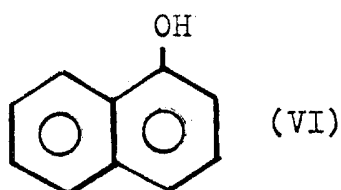
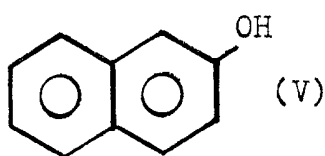
Nyní bylo nalezeno, že uvedená barviva lze připravit jednostupňovým procesem za přítomnosti iontů chromu^{VI} ve formě chromanů alkalických nebo směsi iontů chromu^{III} a chromu^{VI}, kdy dochází k simultánní azokopulaci a chromací za vzniku 2 : 1 kovokomplexních azobarviv. V uvedeném reakčním systému se příznivě projevuje vysoká hodnota efektivního náboje centrálních iontů chromu^{VI}, včetně jejich malých iontových poloměrů, která způsobuje značnou polarizaci interagujících volných elektronových párů vznikajících azobarviv stabilizujících centrální atom intramolekulárním procesem za vzniku stabilní koordinační sloučeniny.

Jednostupňový způsob přípravy syntetických kovokomplexních barviv 2 : 1 podle vynálezu spočívá v simultánní reakci ekvi-

molárních množství výchozích diazotačních komponent vzorce III a IV



a kopulačních komponent vzorce V, VI a VII



a iontů chromu v neutrální a alkalické oblasti za přítomnosti amoniaku při teplotách 25 až 100 °C. Jako chromační činidlo lze s výhodou použít alkalické dvojchromany popřípadě chromany popřípadě ve směsi s chromitými solemi. Jejich koncentrace může být i vyšší než odpovídá stechiometrickému poměru, neboť za daných reakčních podmínek je preferován výhradně vznik koordinačních azosloučenin v poměru 2 : 1.

Alkalita reakčního prostředí se může pohybovat v rozmezí hodnot pH 6,0 až 12 s výhodou 8,5 až 10,5 přičemž reakční prostředí musí obsahovat amonné ionty v koncentraci odpovídající dvou až desetinásobku molární koncentrace iontů chromu. Alkalita reakčního prostředí má dále vliv na kinetickou rychlost tvorby azobarviva a odpovídající koordinační azosloučeniny. Dále lze příznivě ovlivnit průběh a rychlost reakcí volbou reakční teploty, která se má s výhodou pohybovat v teplotním intervalu 60 až 85 °C, přičemž reakční rychlost stoupá se vzrůstající teplotou. Za uvedených reakčních podmínek celková doba reakce nepřesahuje 4 až 8 hodin, kdy dojde ke kvantitativní transformaci výchozích komponent na požadované 2 : 1 kovo-

komplexní barvivo. Vzhledem k vysoké selektivitě chemické transformace a velmi nízkému obsahu anorganických solí není nutno vzniklé barvivo z reakční směsi izolovat. Práškovitá forma barviva se získá přímo sušením reakční směsi na rozprašovací sušárně popřípadě za předchozího přidavku emulze vhodných olejovitých látek dodávajících usušenému barvivu neprášivou úpravu.

Způsob přípravy 2 : 1 kovo¹komplexních azobarviv podle vynálezu je dále ilustrován v následujících příkladech, které však nejsou jeho omezením.

Příklad 1

1 mol 2-naftolu se rozpustí pomocí 1 mol NaOH v 1 500 ml vody a do směsi se přidá 0,125 molu dvojchromanu draselného a 0,25 molu síranu chromito-draselného. Reakční směs se dále doplní 1 molem 1-diazo-2-naftol-4-sulfokyseliny a 300 ml 26% vodného roztoku amoniaku a zahřívá pod zpětným chladičem při teplotě 80 až 90 °C po dobu 6 až 8 hodin. Získá se tak odpovídající 2 : 1 kovokomplexní barvivo, které vybarvuje vlnu a polyamid šedomodrým odstínem.

Příklad 2

1 mol 2-naftolu se po rozpuštění v 1 500 ml vody pomocí 1,1 molu hydroxidu sodného smísí s 0,25 moly dvojchromanu draselného, 250 ml 26% vodního roztoku amoniaku a 1 molem 1-diazo-2-naftol-6-nitro-4-sulfokyseliny. Reakční směs se vyhřívá pod zpětným chladičem při teplotě 80 °C po dobu 4 až 5 hodin, kdy výchozí komponenty kvantitativně zreagují na kovokomplexní barvivo C.I.Mordant Black 11. Reakční směs se po této době usuší na rozprašovací sušárně a použije pro barvení vlněných, popřípadě polyamidových textilních materiálů.

Příklad 3

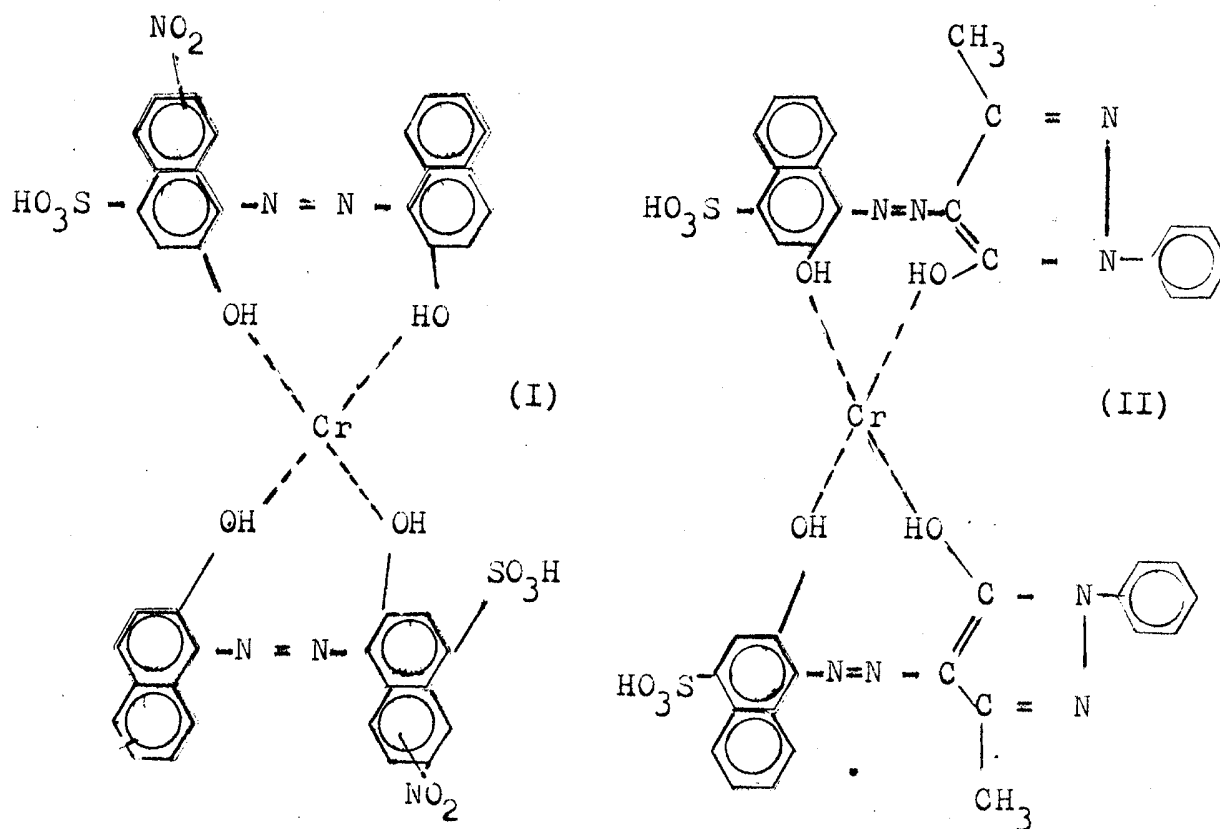
Směs 1 molu 1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolonu spolu s 1 molem 1-diazo-2-naftol-4-sulfokyseliny se rozpustí pomocí 1,3 molu hydroxidu sodného a 270 ml 26% vodného roztoku amoniaku v 1 800 ml vody. Do reakční směsi se přidá 0,5 molu chromanu sodného a reakční směs se vyhřívá na teplotu 80 až 85 °C po dobu 5 až 6 hodin. Po uplynutí této doby se získá červené vlnu a polyamid vybarvující 2 : 1 kovokomplexní barvivo,

které se z reakční směsi izoluje filtrací po jejím okyselení na hodnotu pH = 3 až 5.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

236 118

1. Jednostupňový způsob přípravy symetrických kovokomplexních azobarviv ze souboru zahrnujícího barviva vzorce I a II



vyznačeny tím, že ^{se} výchozí diazotační a kopulační komponenty nechávají reagovat v přítomnosti iontů chromu ^{šestimocného} popřípadě ve směsi s ionty chromu ^{trojmocného} v koncentraci odpovídající stechiometrickému poměru nebo za použití jejich přebytku při teplotě 25 až 100 °C.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se chemická reakce výchozích složek provádí v neutrálním až alkalickém reakčním prostředí v rozmezí pH 6 až 12, výhodně obsahujícím amonné ionty.