



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226132

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.³
C 09 B 35/037

[22] Přihlášeno 01 03 82
[21] (PV 1401-82)

[40] Zveřejněno 29 07 83

[45] Vydáno 15 04 86

[75]

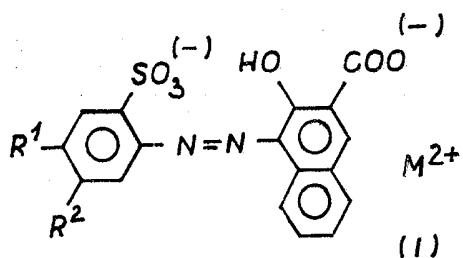
Autor vynálezu

MUŽÍK FERDINAND dr. ing., CSc., CHRUDIM, KRISTEK FRANTIŠEK
ing., HOLDÍKOVÁ MILENA, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy pigmentových laků na základě solí 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny

1

Vynález se týká způsobu přípravy pigmentových laků na základě 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny obecného vzorce I



ve kterém M znamená prvek vytvářející s molekulou barviva nerozpustnou sůl neboli lak, R¹ a R² značí metylskupinu a vodík nebo střídavě chlor a metylskupinu.

Pigmentové laky obecného vzorce I se připravují azokopulací příslušných komponent, přičemž diazotace toluidin- resp. chlortoluidinsulfokyselin dusitanem se provádí v přítomnosti nadbytečné minerální kyseliny. Z patentové literatury a z barvářské praxe je známo nemálo případů, kdy přebytek kyseliny dosahuje až 3 ekvivalenty, vztaheno na výchozí diazokomponentu. Je zřejmé, že přítomnost minerální kyseliny v diazosloučenině není žádoucí, neboť následující kopula-

2

ce s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou probíhá za přítomnosti alkálie.

Samo o sobě to znamená vyšší spotřebu pomocných surovin a celkově pak vyšší nároky na obsluhu a technologický režim, který za daných okolností není zdaleka optimální.

Nyní byla nalezena příprava azolaků na základě solí 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny způsobem podle vynálezu. Způsob přípravy výše uvedených pigmentových laků na základě solí 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny obecného vzorce I, ve kterém M znamená vápník, barium, hořčík, stroncium, kadmium, mangan nebo nikl nebo dvojici či trojici těchto prvků v různém zastoupení, například vápník-barium, vápník-stroncium, vápník-hořčík, vápník-barium-hořčík v poměru 0,1 až 1:1 pro dvojici nebo 1:1:1 pro trojici lakovacích prvků, R¹ a R² značí metylskupinu a vodík nebo střídavě chlor a metylskupinu, diazotací 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny a 3-aminotoluen-4-sulfokyseliny nebo 2-chlor-4-aminotoluen-5-sulfokyseliny nebo 2-chlor-5-aminotoluen-4-sulfokyseliny dusitanem, popřípadě se tyto aminosulfokyseliny použijí jako sodné nebo draselné soli a kopulací s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou za přítomnosti regulátoru pH jako hydroxidu sodného, popřípadě se pasivní komponenta

použije jako sodná nebo draselná nebo i jako amonná sůl a působením rozpustných solí vápníku, baria, hořčíku, stroncia, kadmia, manganu a niklu na vzniklá azobarviva spočívá podle vynálezu v tom, že se diazotace 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny a 3-aminotoluen-4-sulfokyseliny nebo 2-chlor-4-aminotoluen-5-sulfokyseliny a 2-chlor-5-aminotoluen-4-sulfokyseliny, popřípadě sodné či draselné soli těchto aminosulfokyselin provádí dusitanem v přítomnosti ekvivalentu minerální kyseliny jako kyseliny chlorovodíkové a sírové, přičemž se tento ekvivalent vztahuje na dusitan pro případ použití volné 4-aminotoluen-3-, popřípadě 3-aminotoluen-4-sulfokyseliny nebo 2-chlor-4-aminotoluen-5-, popřípadě 2-chlor-5-aminotoluen-4-sulfokyseliny nebo se ekvivalent minerální kyseliny vztahuje na dusitan a sodné či draselné soli těchto aminosulfokyselin, popřípadě se diazotace provede v přítomnosti povrchově aktivních látek a látek vytvářejících s barvivem nerozpustné soli neboli laky, jako chlorid či dusičnan vápenatý, barnatý, hořečnatý nebo manganatý a získaná diazosloučenina se kopuluje, přičemž se kopulace provádí při teplotě 0 až 25 °C v rozmezí hodnot pH 7,5 až 9,5, popřípadě se kopulace a lakování provede v přítomnosti pryskyřičných mýdel nebo povrchově aktivních látek jako kalafunového mýdla sodného či draselného, kondenzačních produktů etylénoxidu s alifatickými karboxykyselinami jako kyselinou palmitovou nebo stearovou, kondenzačních produktů etylénoxidu s alkoholy a alkylfenoly jako nonylfenol, kondenzačních produktů naftalenu s formaldehydem a na vzniklé azobarvivo se po izolaci nebo bezprostředně po kopulaci působí rozpustnými solemi vápníku, baria, hořčíku, stroncia, kadmia, manganu nebo niklu, jako chloridy nebo dusičnany, vzniklý pigmentový lak se z reakčního prostředí oddělí filtrací při teplotě místnosti nebo za teploty 90 až 100 °C, popřípadě se izolace provede po úpravě pH na hodnotu 7 nebo se získá přímo pigmentový lak pokud se aplikují rozpustné soli vápníku, baria, hořčíku, stroncia, kadmia, manganu a niklu při diazotaci, přičemž se lak popřípadě po zahřátí reakční směsi na 90 až 100 °C izoluje, popřípadě se izolace provede po úpravě pH na hodnotu 7 a dávkování regulátoru pH při kopulaci se provede případně automaticky.

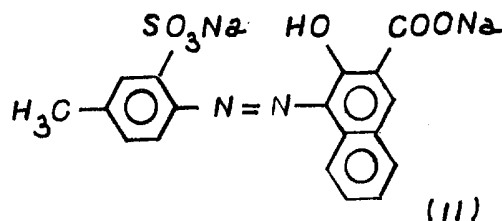
Technicky významnou okolností přípravy pigmentových laků vzorce I je, že se diazotací aktivních komponent získají neutrální či jen slabě kyselé reagující diazosloučeniny, které se kopulačně snadno zpracovávají. Kopulace s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou probíhá za přidavku alkálie a lze ji provádět tak, že se do předloženého roztoku sodné soli této karboxykyseliny, s případnou přísadou pryskyřičného mýdla nebo povrchově aktivních látek, zavádí současně diazosloučenina a činidlo upravující pH ko-

pulačního prostředí, výhodně hydroxid sodný, nebo se použije směs obou kopulačních komponent, která se alkalizuje. V daném případě je spotřeba alkálie minimální a chemický proces od začátku snadno ovladatelný. Sledování průběhu kopulace lze provádět buď klasicky tečkovacími barevnými reakcemi, nebo samočinně s použitím automatického dávkovače a zapisovače pH.

Z přídavných látek umožňujících kopulaci a majících vliv na vlastnosti konečného barviva lze uvést kalafunové mýdlo sodné nebo draselné, dále povrchově aktivní látky jako alkyl- či arylpolyglykolétery, tj. kondenzační produkty etylénoxidu s vyššími alkoholy či alkylfenoly, dále obdobné kondenzáty etylénoxidu s alifatickými karboxylovými kyselinami či jejich amidy, kondenzační produkty lineárně parafinických uhlovodíků s jednoduchými karboxykyselinami, např. halogenderiváty kyseliny octové a propionové, dále sulfonované alifatické karboxylové kyseliny typu oleje na tureckou červeň, alkyl-naftalensulfonany, kondenzační produkty alifatických karboxylových kyselin či jejich halogenidů s taurinem a metyltaurinem a sulfonované alkylamidy.

Přísada povrchově aktivních látek je omezená a řídí se jejich účinností a vlivem na vlastnosti konečného barviva. Lze je použít individuálně nebo ve směsi v množství od 0,1 do 5 %, vztaženo na hmotnost aktivní komponenty. Zvláštní význam mají pryskyřice na bázi kyseliny abietové, kterými se ovlivňují odstín a fyzikální vlastnosti pigmentu. Z přídavných látek přichází též v úvahu síran barnatý nebo vápenatý, popřípadě uhličitany, které slouží jako substrát při lakování nebo se jimi konečné barvivo vhodně upravuje.

Kopulační reakce uvedených aktivních komponent s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou probíhá, jak bylo uvedeno, při pH 7,5 až 9,5, výhodně při pH 8,5, a lze ji provádět v relativně širokém rozmezí teplot, výhodně však při 0 až 25 °C, aby se zachovala původní krystalická forma základního azobarviva, například alfa-forma dinatriové soli vzorce II



a snáze probíhal proces lakování. Jako lakovací prostředky slouží soli výše uvedených prvků, například chloridy, dusičnany, rozpustné sírany, mravenčany a octany nebo se použijí různé směsi těchto solí, z nichž zejména chloridy, dusičnany a sírany lze

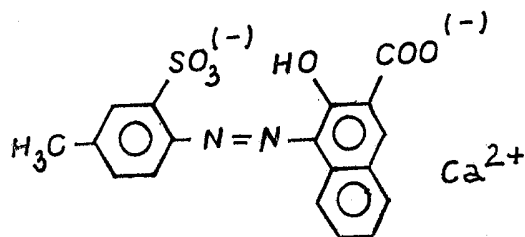
s výhodou aplikovat již při diazotaci. Izolace pigmentového laku z reakčního prostředí se provede buď za studena nebo po vyhřátí suspenze na 90 až 100 °C. Je výhodné reakční směs po kopulaci a lakování neutralizovat a pigment z neutrálního prostředí za chladu nebo za horka izolovat.

Způsobem podle vynálezu připravené azolaky lze použít ve speciálních oborech průmyslového zpracování, především v tisku a v barvení plastických materiálů, kde se vyžaduje čistý odstín, snadná dispergovatelnost, koloristická vydatnost a relativně dobrá termostabilita. Tak např. vápenatý lak červeného azopigmentu, připraveného ze 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny a 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny, se vyznačuje dobrou dispergovatelností ve fermeži a mimořádně dobrou koloristickou vydatností.

Dále uvedené příklady provedení ozřejmují přípravu pigmentových laků vzorce I. Pokud není jinak uvedeno, jedná se v případě pevných látek o díly hmotnostní a u látek kapalných o díly objemové.

Příklad 1

Do směsi 80 dílů odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci c (HCl) = 2,5 mol. $\cdot$ l $^{-1}$ a 170 dílů 10% roztoku chloridu vápenatého (přebytek 50 % mol), ochlazené na -5 °C, se za dobrého míchání připustí 468 dílů vodného roztoku 20,9 dílu sodné soli 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny a 40 dílů odměrného roztoku dusitanu sodného o koncentraci c (NaNO_2) = 2,5 mol. $\cdot$ l $^{-1}$. Získaná suspenze diazosloučeniny se za dobrého míchání dále zpracuje připuštěním do 233 dílů vodného roztoku 21 dílů sodné soli 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny a 52 dílů 10% kalafunového mýdla sodného nebo draselného. Výsledná směs o teplotě 5 až 10 °C a pH 6,0 se dále upravuje zaváděním 40 až 42 dílů hydroxidu sodného o koncentraci c (NaOH) = 2,5 mol. $\cdot$ l $^{-1}$. Dávkování hydroxidu se provádí diskontinuálně nebo kontinuálně pomocí automatického dávkovače, pH reakční směsi se udržuje v rozmezí 8,0 až 9,0, výhodně při pH 8,7, přičemž hodnota pH se zjišťuje vizuálně pomocí běžných indikátorů, nebo se zapojí pH metr se zapisovačem, kterým se průběh kopulace zaznamenává graficky. Po skončení kopulace a lakování se pigment oddělí filtrací nebo se reakční směs nejprve neutralizuje na pH 7 a barvivo při normální teplotě nebo po zahřátí na 80 až 100 °C izoluje. Získá se vápenatá sůl azobarviva vzorce



která se vyznačuje čistým červeným odstínem a při aplikaci velmi dobrou koloristickou vydatností. Specifický povrch po úpravě na prášek cca 81 m 2 ·g $^{-1}$, měřeno na přístroji Geotest metodou B.E.T.

Postup podle příkladu 1 lze účelně upravit tak, že se při diazotaci použije poněkud více minerální kyseliny, a to v takovém množství, aby výsledná suspenze diazosloučeniny vykazovala slabě kyselou reakci na kongočerveně. V daném případě je žádoucí, aby se současně upravilo i pH pasivní komponenty přidávkem 5 až 10 % mol alkálie, např. hydroxidu sodného, vztaženo na použité množství 2,3-hydroxynaftoové kyseliny.

Místo vápenaté soli lze použít i jiné soli pro lakování barviva, jako soli barnaté, hořečnaté, strontnaté, kademnaté, nikelnaté a manganaté nebo kombinace těchto solí, například binární a ternární kombinace v poměru prvků Ca-Ba, Ca-Sr, Ca-Mg 0,1 až 1:1, popřípadě Ca-Ba-Mg 1:1:1. Dále lze při kopulaci a lakování aplikovat mimo pryskyřičná mýdla též povrchově aktivní látky a dispergační prostředky uvedené ve výzkumné části tohoto vynálezu.

Příklad 2

18,72 dílu 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny se jemně rozptýlí ve 450 dílech vody, přičemž rozptýlení lze usnadnit přísadou povrchově aktivních látek, běžně alkylnaftalensulfonanů, k suspenzi se přidá ekvivalent, tj. 40 dílů kyseliny chlorovodíkové o koncentraci c (HCl) = 2,5 mol. $\cdot$ l $^{-1}$, dále se přidá roztok chloridu vápenatého a do směsi se zvolna zavede 40 dílů dusitanu sodného o koncentraci c (NaNO_2) = 2,5 mol. $\cdot$ l $^{-1}$. Získá se neutrální suspenze diazosloučeniny, která se při 5 až 10 °C dále kopuluje s 2,3-hydroxynaftoovou kyselinou analogicky podle příkladu 1.

I zde jsou možné různé varianty co do úpravy prostředí při diazotaci a kopulaci a co do různých lakovacích činidel či jejich směsí, které lze aplikovat již při diazotaci nebo až po diazotaci a po kopulaci.

Příklad 3

18,72 dílu 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny se rozpustí 40 díly roztoku hydroxidu sodného o koncentraci c (NaOH) = 2,5 mol. $\cdot$ l $^{-1}$, vodou se upraví na 450 dílů, přidá se 40 dílů dusitanu sodného o koncentraci c (NaNO_2) = 2,5 mol. $\cdot$ l $^{-1}$ a do této směsi se při 0 až 5 °C zvolna zavede 40 dílů kyseliny chlorovodíkové o koncentraci c (HCl) = 2,5 mol. $\cdot$ l $^{-1}$. Získaná neutrální suspenze diazosloučeniny se dále zpracuje kopulací podle příkladu 1 nebo 2.

Místo volné aktivní komponenty lze použít přímo neutrální roztok sodné soli, přičemž v příkladu 3 odpadá hydroxid sodný

a naopak množství kyseliny chlorovodíkové se zvýší na dvojnásobek. I zde lze uplatnit všechny obměny a úpravy uvedené v příkladu 1 nebo 2.

Příklad 4

Příprava pigmentových laků podle příkladů 1, 2 a 3 s tím rozdílem, že místo 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny se použijí 2-chlor-4-aminotoluen-5-sulfokyselina nebo 2-chlor-5-aminotoluen-4-sulfokyselina, přičemž se aplikují uvedená lakovací činidla, pryskyřičná mýdla a povrchově aktivní látky.

Příklad 5

18,72 dílu 3-aminotoluen-4-sulfokyseliny nebo 20,9 dílu sodné soli této aminosulfokyseliny se diazotuje dusitanem sodným způsobem uvedeným v příkladech 1 a 2, získaná neutrální diazosloučenina se při pH 7,5 až 9,5, výhodně při pH 9 a v přítomnosti kalafunového mýdla sodného či draselného kopuluje při teplotě 15 °C s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou, použitou ve formě vodné

suspenze nebo jako sodnou sůl, získaný vápenatý lak se za studena či po zahřátí na 90 °C izoluje a promyje vodou. Obdobně se připraví i jiné laky, jestliže se vápník nahradí jinými prvky jako Mg, Sr, Cd, Ba, Co a Mn a kopulace se provede při pH 7,5.

Příklad 6

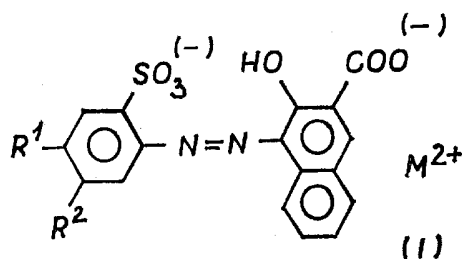
Příprava pigmentových laků podle příkladů 1 až 4 tím způsobem, že se směs aktivních komponent s 2,3-hydroxynaftoovou kyselinou kontinuálně zavádí do předložené alkálie, přičemž se aplikují lakovací činidla a pomocné látky uvedené v předvýznamové části tohoto vynálezu.

Příklad 7

Příprava podle výše uvedených příkladů provedení modifikovaná tím, že se ve fázi diazotace a kopulace přidá síran barnatý nebo vápenatý, popřípadě příslušné uhlíčitany, a lakování se provede v přítomnosti těchto substrátů, které mohou sloužit i jako přísady pro konečnou úpravu pigmentu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy pigmentových laků na základě solí 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny obecného vzorce I



ve kterém M znamená vápník, barium, hořčík, stroncium, kadmium, mangan nebo nikl nebo dvojici či trojici těchto prvků v různém zastoupení, například vápník-barium, vápník-stroncium, vápník-hořčík, vápník-barium-hořčík v poměru 0,1 až 1:1 pro dvojici nebo 1:1:1 pro trojici lakovacích prvků, R¹ a R² značí metylskupinu a vodík nebo střídavě chlor a metylskupinu, diazotaci 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny, 3-aminotoluen-4-sulfokyseliny nebo 2-chlor-4-aminotoluen-5-sulfokyseliny nebo 2-chlor-5-aminotoluen-4-sulfokyseliny dusitanem, popřípadě se tyto aminosulfokyseliny použijí jako sodné nebo draselné soli a kopulací s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou za přídavku regulátoru pH jako hydroxidu sodného, popřípadě se pasivní komponenta použije jako sodná nebo draselná nebo i jako amonná sůl a působením rozpustných solí vápníku, baria, hořčíku, stroncia, kadmia, manganu a niklu na vzniklá azobarviva, vyznačený tím,

že se diazotace 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny a 3-aminotoluen-4-sulfokyseliny nebo 2-chlor-4-aminotoluen-5-sulfokyseliny a 2-chlor-5-aminotoluen-4-sulfokyseliny, popřípadě sodné či draselné soli těchto aminosulfokyselin provádí dusitanem v přítomnosti ekvivalentu minerální kyseliny jako kyseliny chlorovodíkové a sírové, přičemž se tento ekvivalent vztahuje na dusitan pro případ použití volné 4-aminotoluen-3-, popřípadě 3-aminotoluen-4-sulfokyseliny nebo 2-chlor-4-aminotoluen-5-, popřípadě 2-chlor-5-aminotoluen-4-sulfokyseliny nebo se ekvivalent minerální kyseliny vztahuje na dusitan a sodné či draselné soli těchto aminosulfokyselin, popřípadě se diazotace provede v přítomnosti povrchově aktivních látek a látek vytvářejících s barvivem nerozpustné soli neboli laky, jako chlorid či dusičnan vápenatý, barnatý, hořečnatý nebo manganatý a získaná diazosloučenina se kopuluje, přičemž se kopulace provádí při teplotě 0 až 25 °C v rozmezí hodnot pH 7,5 až 9,5, popřípadě se kopulace a lakování provede v přítomnosti pryskyřičných mýdel nebo povrchově aktivních látek jako kalafunového mýdla sodného či draselného, kondenzačních produktů etylénoxidu s alifatickými karboxykyselinami jako kyselinou palmítoovou nebo stearovou, kondenzačních produktů etylénoxidu s alkoholy a alkylfenoly jako nonylfenol, kondenzačních produktů formalenu s formaldehydem a na vzniklé azobarvivo se po izolaci nebo bezprostředně po kopulaci působí rozpustnými solemi vápní-

ku, baria, hořčíku, stroncia, kadmia, manganu nebo niklu, jako chloridy nebo dusičnany, vzniklý pigmentový lak se z reakčního prostředí oddělí filtrací při teplotě místnosti nebo za teploty 90 až 100 °C, popřípadě se izolace provede po úpravě pH na hodnotu 7 nebo se získá přímo pigmentový lak, pokud se aplikují rozpustné soli vápníku,

baria, hořčíku, stroncia, kadmia, manganu a niklu při diazotaci, přičemž se lak popřípadě po zahřátí reakční směsi na 90 až 100 stupňů Celsia izoluje, případně se izolace provede po úpravě pH na hodnotu 7 a dávkování regulátoru pH při kopulaci se provede případně automaticky.