



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 303

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 10 80
(21) PV 7298-80

(51) Int. Cl.¹C 09 B 67/48
// C 09 B 1/16

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 06 84

(75)

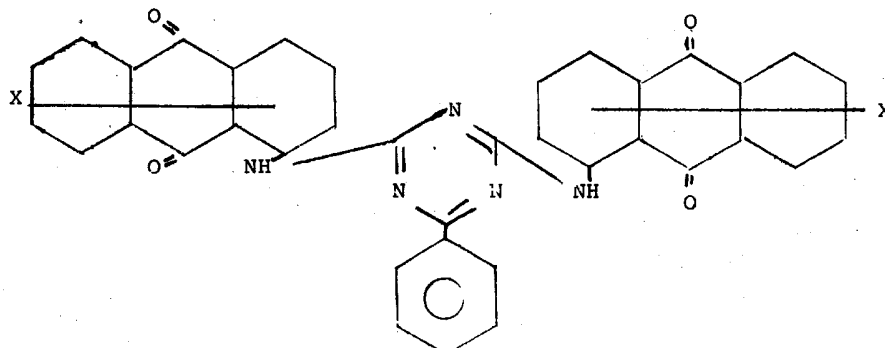
Autor vynálezu KREIDL ZDENĚK, RYBITVÍ, HAVLÍČKOVÁ LIBUŠE ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob úpravy antrachinonových barviv

Způsob úpravy antrachinonových barviv obsahujících triazinové jádro v molekule na pigmenty, popřípadě kypová barviva tak, že se amorfnní forma barviva připravená přesrážením z kyseliny sírové buď přímo nebo popřípadě přes sulfáty smísí ve vodě s povrchově aktivní látkou za normálního nebo zvýšeného tlaku při teplotě 80 až 265.°C.

Vynález se týká způsobu úpravy antrachinonových barviv s triazinovým cyklem v molekule na formy barvářsky použitelné, a to buď jako pigmenty, nebo jako barviva kypová.

Příprava antrachinonových barviv s triazinovým cyklem obecného vzorce I,



kde X značí neionogenní substituenty jako je vodík, chlor, skupina metylová, benzoylaminová a další, je popsána a patentově chráněna. Zlepšená příprava těchto barviv je popsána v popise vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 206 995. Postup podle čs. autorského osvědčení č. 206 995 poskytuje nejen dobré výtěžky, ale i čistší barviva než předešlé postupy, což je hlavně důležité při jejich úpravě na pigmentové formy.

Barviva získaná reakcí z výchozích složek v rozpouštědle se vylučují v krystalické formě o různé velikosti krystalů. Velikost krystalů se dá sice do značné míry ovlivňovat známými faktory, jako je míchání, reakční teplota, způsob vyhřívání, koncentrace apod., ale i přes tyto snahy se barvivo nevyloučí vždy v potřebné formě. Filtrace a promývání příliš jemných krystalů organickými rozpouštědly za horka činí tím větší potíže, čím jsou produkty jemnější. Pokud pak jde o úpravu technologického postupu tak, aby reakce proběhla rychle, v dobrém výtěžku a při maximální čistotě izolovaného barviva, je potřebné, aby produkty byly hrubě krystalické a dobře se filtrovaly a promývaly. Taková barviva však nejsou vhodná, ani pro barvení jako kypová - a to i vytahovacím způsobem, - tím méně pak pro rychlé postupy, jako je např. Pad-Steam. Naprosto vyloučeno je pak jejich použití jako pigmentů nejen z toho důvodu, že nemohou mít dobré základní barvářské vlastnosti, jako je vydatnost a brilantní odstín, ale postrádají i dobré reologické vlastnosti potřebné pro dispergaci v kapalně až pevné fázi.

Barviva odpovídající vzorci I mají však vesměs jiné dobré vlastnosti, jako je světlostalost i v nízkých koncentracích a stálost v povětrnosti, a v neposlední řadě jsou i dostatečně termostabilní. Pokud jsou vhodně upravena, je možno s nimi výhodně barvit.

Nyní bylo nalezeno, že lze uvedená barviva upravit způsobem podle vynálezu jak pro jejich použití jako barviv kypových, tak pro barvení ve formě pigmentu, a to nejen upravit jako barviva prášková, ale i na formu granulátů a past se speciálním i univerzálním použitím pro barvení.

Způsob úpravy antrachinonových barviv vzorce I spočívá podle vynálezu v tom, že se jeho amorfní formy, připravená přesrážením z kyseliny sírové buď přímo nebo i přes sulfáty, promísí ve vodném prostředí s povrchově aktivními látkami za normálního nebo zvýšeného tlaku, s výhodou 0,1 až 5,0 MPa, při teplotě 80 až 265 °C. Získá se tak částečně nebo úplně krysta-

lická forma.

Úprava spočívá jednak v rozrušení hrubých krystalů na primární částice potřebné velikosti, kterou je možno provést cestou fyzikální nebo chemickým působením různých činidel, lze však též obě metody vhodně kombinovat. Rozhodující je nejen velikost částic, ale i tvar - amorfni nebo krystalické apod. Dají se předpokládat různé méně a více krystalické formy a jejich směsi. Rozhodující je pak stabilita těchto různých forem k rozpouštědlům a hmotám, které se jimi barví. Změny krystalické struktury se dají ověřovat na RTG přístroji proti příslušným standardům. Přechody krystalických stavů se většinou vyznačují tepelným zabarvením reakce /exotermní nebo endotermní/, které lze sledovat při vhodné úpravě na diferenciálním kalorimetru /DSC/. Ne vždy jde o změnu krystalové mřížky, tj. o přechod na jinou modifikaci, ale převážně spíše o změnu amorfních částic na krystalické, což může zahrnovat i několik mezifází.

Neméně důležité jsou pak i pomocné látky potřebné k úpravě povrchu, podle toho, zda má být hydrofobní nebo hydrofilní, dále k stabilizaci primárních částic při sušení, úpravě pro snadné suché mletí, snadné dispergovatelnosti pro jednotlivá prostředí, k úpravě do past, granulaci před sušením, vytváření granulátů jako neprášivé úpravy nebo ke zlepšení filtrace apod., v neposlední řadě i k získávání tvarovaných tuhých granulátů, připravovaných na vytlačovacích strojích, nebo netvarovaných, připravených různými postupy.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu. Díly značí díly hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

Příklad 1

10 dílů žlutého barviva obecného vzorce I, kde všechna X značí vodík, se rozpustí v 60 dílech koncentrované kyseliny sírové do teploty 40 °C. Roztok barviva se zfiltruje a vkape do 600 dílů vody za intenzivního míchání tak, aby teplota byla v rozmezí 38 až 40 °C. Vy-loučená sraženina amorfního barviva se odfiltruje a promyje vodou do neutrální reakce. Koláč se rozmíchá ve 100 až 200 dílech vody, popřípadě se zbylá acidita neutralizuje alkálií, přidá se 1 díl abietové kyseliny ve formě roztoku její sodné soli o koncentraci 20 %, pomalu se vvhřívá k varu, při kterém se suspenze udržuje 1 hodinu. Pokud zůstane část sodné soli kyseliny abietové v roztoku, je ji možno výsražet okyselením na volnou kyselinu nebo Ca^{++} , Zn^{++} , Mg^{++} a podobnými kovovými ionty na nerozpustnou sůl. Upravený polokrystalický žlutý pigment se zfiltruje, promyje, usuší a semele na vydatně barvicí prášek, který lze použít pro barvení PVC, PE, POP ve hmotě.

Příklad 2

Rozmíchaný neutrální koláč barviva přesráženého z kyseliny sírové /10 d H_2SO_4 koncentrované/ obsahující 10 dílů barviva, se zahřeje ve vodě v autoklávu za přídatku 1 dílu Dymereku, což jsou dimerizované pryskyřičné kyseliny ve formě draselné soli, k dosažení tlaku 2,0 MPa po dobu 3 hodin. Okyselí se zředěnou kyselinou sírovou na pH 6, zfiltruje, promyje od SO_4^{--} iontů, suší a mele. Získá se 10,5 dílů žlutého pigmentu.

Příklad 3

Přesrážená neutrální pasta jako v příkladu 1 se smísí s 10 díly 10 % roztoku draselné soli pryskyřičných kyselin a mele 3 hodiny na perlovém mlýnu. Disperze barviva se zahřeje, až tlak dosáhne 5,0 MPa, po ochlazení zfiltruje a promyje. Získaný pigment je krystalický a vhodný pro barvení. Lze jej usušit nebo zpracovat kupříkladu flushováním pasty, granule a batche apod.

Příklad 4

K přisráženému neutrálnímu barvivu ve formě pasty jako v příkladu 1 se přidá ligninsulfonát, kondenzační produkt 2-naftalensulfokyseliny s formaldehydem, nebo výše oxetylované mastné alkoholy, aminy, substituované fenoly nebo jiný dispergátor nebo jejich směs v poměru 2 : 8 až 1 : 1. Ztekucené se upraví minimálním množstvím vody a mele se v pískovém mlýnu na potřebnou jemnost. Teplota se nechá vystoupit až na 95 °C. Takto získaná disperze je vhodná k barvení viskózy, nebo ji lze použít jako kypové studené barvivo /barvicí teplota 20 až 40 °C/ s vysolou fixací pro rychlé způsobu barvení. Barví jasným žlutým odstínem.

Příklad 5

10 dílů oranžového barviva vzorce I, kde X v polohách 8- a 8'- značí benzoylamínoskupinu, se rozpustí v 100 dílech koncentrované kyseliny sírové a vysráží vlitím do 500 dílů vody; barvivo se zfiltruje a promyje. Pokud se dále zpracuje analogicky jako v příkladu 4, získá se barvivo vybarvující z kypy v oranžovém tónu.

Příklad 6

10 dílů přesráženého oranžového barviva jako v příkladu 5 se zahřeje ve vodě tak, aby tlak dosáhl 3,5 MPa, po tlakové krystalizaci se přidá 10 dílů alkalického roztoku 10 % Poly-palu, což je směs polymerizovaných pryskyřičných kyselin, a semele na vhodném mlýnu na potřebnou velikost částic, okyselí, zfiltruje, promyje a usuší. Získá se oranžový pigment.

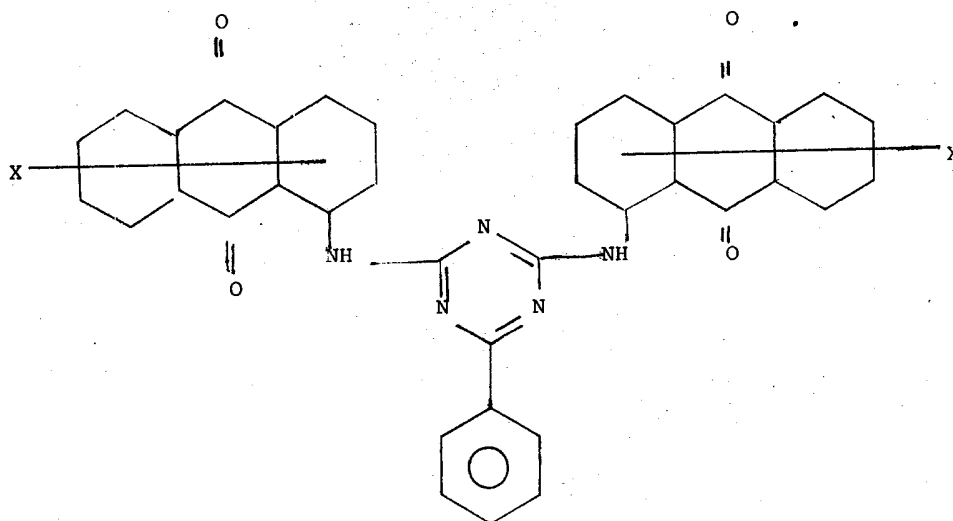
Příklad 7

Postupem obdobným jako v příkladech 1 až 4 lze upravovat zelenavě žluté barvivo obecného vzorce I, v němž X značí skupiny matylové v polohách 2- a 2'-.

Příklad 8

Postupem obdobným jako v příkladech 5 a 6 lze upravit oranžové barvivo obecného vzorce I, v němž X představuje benzoylamínové skupiny v polohách 5- a 5'- nebo červené barvivo obecného vzorce I, v němž jsou benzoylamínové skupiny v poloze 4- a 4'-.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU



Způsob úpravy antrachinonových barviv obecného vzorce I, kde X značí neionogenní substituenty, jako vodík, chlor, skupiny metylové, benzoylaminové, vyznačený tím, že se jeho amorfnní forma připravená přesrážením z kyseliny sírové buď přímo nebo popřípadě přes sulfáty promísí ve vodě s množstvím hmotnostně 10 až 100 % povrchově aktivní látky za tlaku 0,1 až 5,0 MPa při teplotě 80 až 265 °C.