



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205 660

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 01 79
(21) PV 181-79

(51) Int. Cl.³ C 09 B 31/04

(40) Zveřejněno 29 08 80
(45) Vydáno 01 09 83

(75)

Autor vynálezu

NEČAS MIROSLAV ing. CSc., HORÁČEK JOSEF ing.,
ČERMÁK JIŘÍ ing. CSc., JANÁK FRANTIŠEK ing. CSc. a
SVOBODA OTAKAR ing., PARDUBICE

(54)

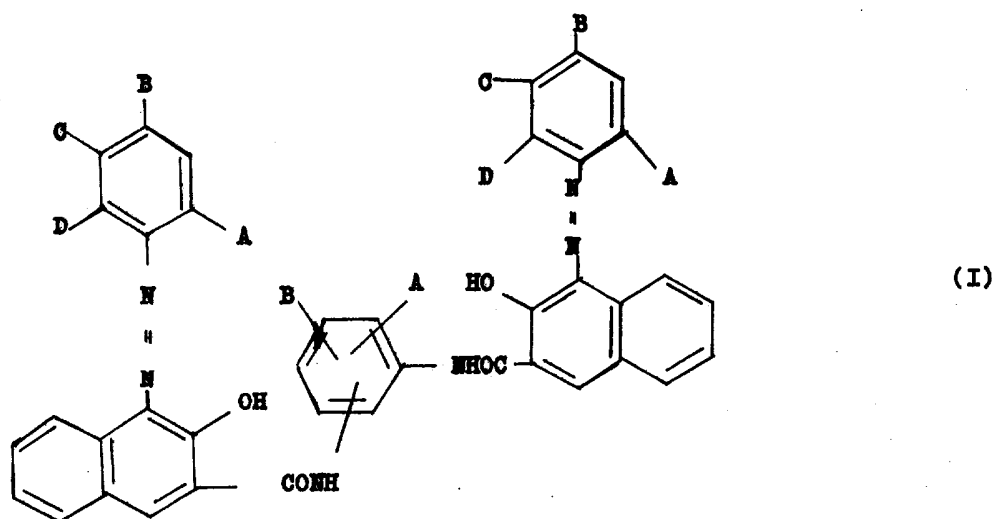
Způsob výroby kondenzačních azopigmentů

1

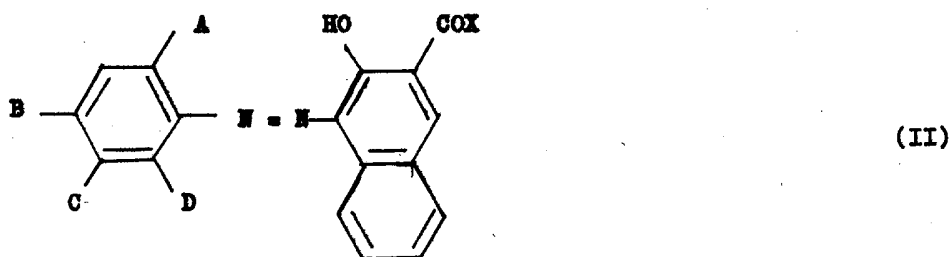
Vynález se týká způsobu výroby kondenzačních azopigmentů, vhodných zejména pro barvení syntetických vláken ve hmotě.

Kondenzační azopigmenty a zvláště pak kondenzační disazopigmenty patří k moderním, vysoce nerozpustným barvivům s vynikající odolností ke světlu. Postupy výroby těchto pigmentů jsou uvedeny v řadě patentů, např. Švýc. pat. 297 020, 303 155, 304 984, 305 028, 397 913, Fr. pat. 1 054 935, 1 089 809, 1 537 423, USA pat. 2 838 486, 2 912 428, Čs. aut. osv. č. 146 444, 154 505, 176 708 atd. Posledním stupnem syntézy azopigmentu je kondenzační reakce halogenidu azokarbonové kyseliny (arylazonaftoylhalogenidu) s aromatickým aminem nebo diaminem. Reakční podmínky a celý průběh této kondenzace významně ovlivňují výsledné vlastnosti pigmentu, které pak podmiňují použitelnost získaného barviva pro jednotlivé aplikace. Dosavadními postupy lze připravit pigmenty, které plně vyhovují při použití např. pro vybarvování polyvinylchloridu nebo do vypalovacích nátěrových hmot, v mnoha případech však výsledný produkt nesplňuje mimořádně náročné požadavky kladené na pigmenty určené k vybarvování syntetických vláken ve hmotě.

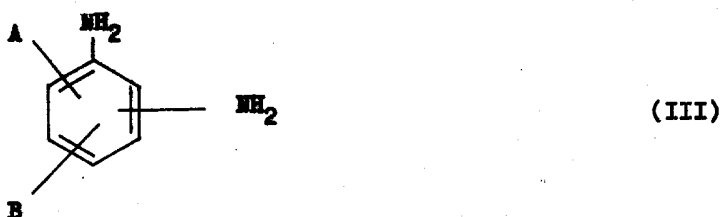
Výzkumem bylo nyní zjištěno, že uvedený nedostatek lze odstranit způsobem výroby kondenzačních azopigmentů podle vynálezu. Způsob výroby kondenzačních azopigmentů oboecného vzorce I,



kde A, B, C a D znamenají vodík, methyl, chlor, methoxyl, trifluormethyl, NO_2 , CONH_2 , COOCH_3 , přičemž aminoskupiny jsou ve vzájemné m- nebo p-poloze, kondenzací halogenidu azo-karboxylové kyseliny obecného vzorce II,



kde A, B, C a D mají výše uvedený význam a X je chlor nebo brom, s aromatickým diaminem obecného vzorce III,



kde A a B mají výše uvedený význam, popřípadě směsí těchto aminů v prostředí organického rozpouštědla při teplotě 50 až 170 °C spočívá podle vynálezu v tom, že se kondenzace provede za tlaku 2 až 50 kPa.

Způsob přípravy kondenzačních azopigmentů je založen na kondenzaci halogenidů azokarboxonových kyselin obecného vzorce (II) s aromatickým diaminem obecného vzorce (III). Kondenzační reakce se provádí v prostředí organických rozpouštědel, např. toluenu, xylenu, v chlorovaných aromatických rozpouštědlech (chlorbenzen, dichlorbenzen, trichlorbenzen), v nitrobenzen, 1-bromnaftalenu atd. Reakce se provádí při teplotě 50 až 170 °C, vyšší teploty mají za následek rozklad chloridu azokarboxonové kyseliny, čímž se snižuje výtěžek kondenzace. Kondenzace chloridu kyseliny s aromatickým diaminem se podle vynálezu provádí za tlaku

2 až 50 kPa. Při dané teplotě lze regulací tlaku dosáhnout toho, že kondenzace probíhá za varu reakční směsi. Reakce pak probíhá v celém systému rovnoměrně, je zaručena dokonalá homogenita reakční směsi a okamžitý odvod reakčních zplodin (halogenvodíku). Aplikací sníženého tlaku při kondenzaci klesají nároky na intenzitu míchání a pro usnadnění odvodu reakčních zplodin není třeba používat inertního plynu.

Po kondenzaci se produkt dokonale promyje horkým rozpouštědlem, etanolem, metanolem a nakonec vodou a vysuší. Výsledný pigment má dobré koloristické vlastnosti a je odolný proti migraci. Způsobem podle vynálezu se získá disazokondenzační barvivo, které vyhovuje požadavkům kladeným na pigmenty pro vybarvování syntetických vláken ve hmotě. Přitom jsou hodnoceny u pigmentu takové parametry, jako např. obsah prchavých podílů a vlhkosti, tepelná stabilita, barevná vydatnost a barevný odstín, smáčitelnost atd. Rozhodujícím požadavkem je však dobrá dispergovatelnost pigmentu, která je předpokladem dobré zpracovatelnosti a kvalitních výsledných vláken. Dispergovatelnost se stanoví v tavenině polymeru metodou tzv. filtračního testu a ve vlákně mikroskopicky. Metoda filtračního testu spočívá v tom, že se při tlakové filtraci taveniny polymeru, obsahující pigment, sleduje rychlost narůstání tlaku před filtrem v definovaném filtračním zařízení. Při použití kondenzačního azopigmentu připraveného způsobem podle vynálezu se dosáhne při této zkoušce lepších výsledků (nižších hodnot) než s pigmentem získaným dosavadními postupy, přičemž všechny ostatní požadované vlastnosti jsou zachovány. Postupem podle vynálezu se tedy získá disazobarvivo v takové fyzikální formě, která je vhodná pro vybarvování syntetických, např. polypropylenových nebo polyethylenových vláken ve hmotě.

Způsob přípravy kondenzačních azopigmentů podle vynálezu je ilustrativně ukázán v následujících příkladech.

Příklad 1

Do reakčního kotlíku, opatřeného míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem, se předloží 0,06 molu 2,5-dichlor-1,4-fenylendiaminu, 780 g o-dichlorbenzenu a směs se vyhřeje na 50 až 60 °C. Pak se za míchání přidá 0,1426 molu 1-/2,5-dichlorbenzenazo/-2-hydroxy-3-naftoylchloridu a reakční kotlík se připojí přes zpětný chladič a monostát k vodní vývěvě. Reakční směs se udržuje při teplotě 50 až 60 °C a tlaku 5,3 kPa po dobu 1 hodiny, pak se tlak zvýší asi na 37 kPa a reakční směs se během 30 minut vyhřeje na 140 až 145 °C. Na této teplotě se směs udržuje 180 minut, přičemž se tlak nastavuje tak, aby reakční směs vřela a rozpouštědlo refluxovalo /asi 36 až 38 kPa/. Po ukončení kondenzace se obsah kotlíku za horka zfiltruje. Nerozpustné barvivo se dokonale promyje nejprve horkým dichlorbenzenem, pak etanolem a vodou a pigment se vysuší při teplotě 70 až 90 °C.

Červený pigment připravený popsanou metodou má výborné koloristické vlastnosti, je migračně stálý (v PVC stupeň 5). Pigment obsahuje 0,13 % těkavých podílů a má specifický povrch stanovený metodou B. E. T. $28,2 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Při filtračním testu v roztaveném polypropylenu obsahujícím 5 % hmot. pigmentu vykazuje zvýšení tlaku pro průchod 1 kg pigmentu

205 880

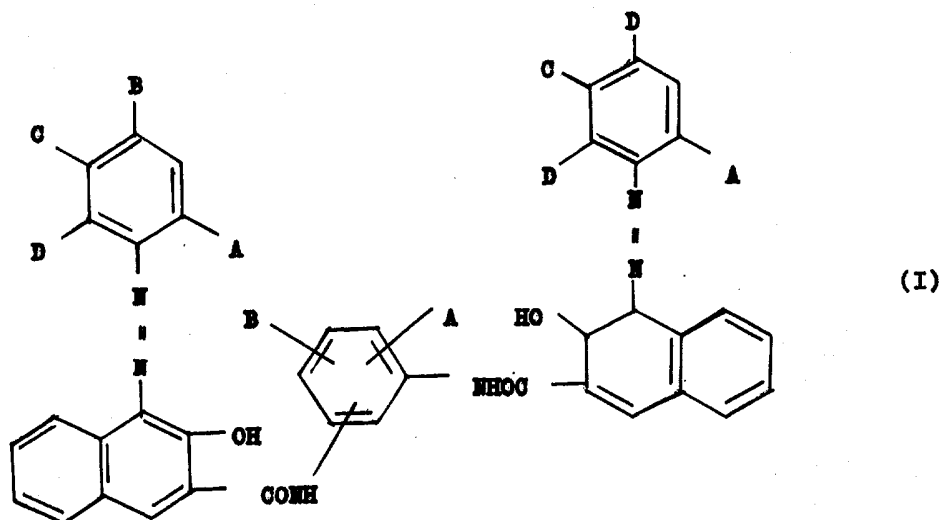
280 MPa.kg⁻¹. U srovnávacího vzorku azokondenzačního pigmentu, který byl připraven dosavadním způsobem, byla hodnota specifického povrchu 21,0.10³ m².kg⁻¹ a zvýšení tlaku při filtračním testu bylo 620 MPa.kg⁻¹.

Příklad 2

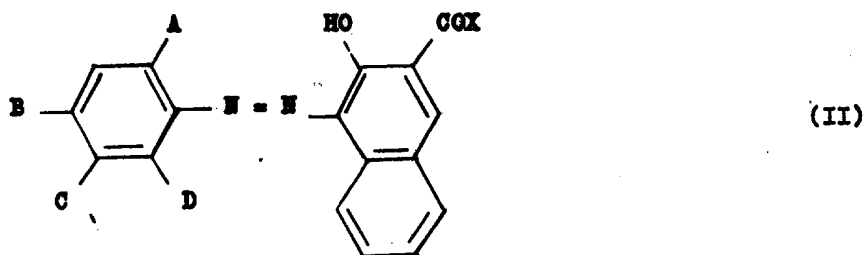
Analogických výsledků v příkladu 1 lze dosáhnout s použitím 1,4-fenylendiaminu, 2-chlor-1,4-fenylendiaminu, 2-brom-1,4-fenylendiaminu, 2-methoxy-1,4-fenylendiaminu, 2-nitro-1,4-fenylendiaminu, 2,6-dichlor-1,4-fenylendiaminu, 2,5-dibrom-1,4-fenylendiaminu, 2,6-dibrom-1,4-fenylendiaminu, 2,5-dimethyl-1,4-fenylendiaminu, 2,5-dimethoxy-1,4-fenylendiaminu, 2-methyl-5-chlor-1,4-fenylendiaminu atd.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

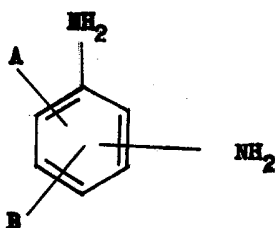
Způsob výroby kondenzačních azopigmentů obecného vzorce I,



kde A, B, C a D znamenají vodík, methyl, chlor, methoxyl, trifluoromethyl, NO₂, CONH₂, COOCH₃, přičemž aminoskupiny jsou ve vzájemné m- nebo p-poloze, kondenzací halogenidu azokarboxylové kyseliny obecného vzorce II,



kde A, B, C a D mají výše uvedený význam a X je chlor nebo brom, s aromatickým diaminem obecného vzorce III,



(III)

kde A a B mají výše uvedený význam, popřípadě směsí těchto aminů v prostředí organického rozpouštědla při teplotě 50 - 170 °C, vyznačený tím, že se kondenzace provede za tlaku 2 až 50 kPa.