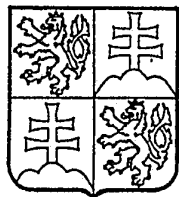


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 784

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 09 B 63/00//
C 09 B 29/03
C 09 B 29/15

(21) PV 8300-88.Q
(22) Přihlášeno 15 12 88

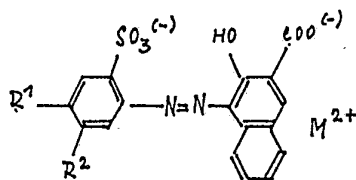
(40) Zveřejněno 14 08 90
(45) Vydáno 24 04 92

(75) Autor vynálezu MUŽÍK FERDINAND dr.ing.CSc., CHRUDIM,
VODÁK JOSEF ing., SLATIŇANY

(54)

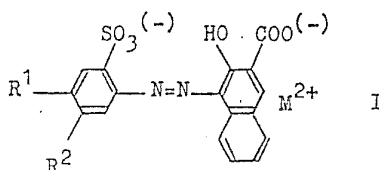
Způsob výroby pigmentových azolaků na základě 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny

(57) Azolaky obecného vzorce I, kde M znamená prvek vytvářející s molekulou barviva nerozpustnou sůl a R^1 a R^2 značí střídavě vodík a methyl nebo chlor a methyl, se připravují tak, že se při kopulaci zavádí pasivní složka do složky aktivní a vzniklé azobarvivo se během kopulace nebo po kopulaci převede na rozpustnou sůl.



I

Vynález se týká technicky a ekonomicky velmi výhodného způsobu výroby azolaků obecného vzorce I



ve kterém M znamená prvek vytvářející s molekulou barviva nerozpustnou sůl neboli lak, R^1 a R^2 značí střídavě vodík, methylskupinu, nebo chlor a methylskupinu.

V čs. autorských osvědčeních č. 221 701 a 226 132 je popsána příprava azolaků obecného vzorce I, přičemž v obou případech se jedná o technologický postup, při němž se do předložené pasivní složky zavádí složka aktivní a vzniklé azobarvivo se za určitých podmínek během kopulace nebo po kopulaci převede na nerozpustnou sůl neboli lak. Podobné problematiky se týká také čs. autorské osvědčení č. 264 245.

Nyní byla nalezena příprava koloristicko-aplikačně velmi hodnotných pigmentových azolaků na základě 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny způsobem podle tohoto vynálezu. Způsob výroby pigmentových laků výše uvedeného obecného vzorce I, kde M znamená vápník, baryum, hořčík, stroncium, kadmium, mangan železo a nikl, popřípadě se může jednat o směs těchto prvků v libovolném zastoupení, R^1 a R^2 značí střídavě vodík a methylskupinu, nebo chlor a methylskupinu diazotací 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny, 3-aminotoluen-4-sulfokyseliny nebo 2-chlor-4-aminotoluen-5-sulfokyseliny a 2-chlor-5-aminotoluen-4-sulfokyseliny. Tyto toluidinsulfokyseliny popřípadě toluidinchlorsulfokyseliny se použijí jako sodné nebo draselné soli a kopulací s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou v přítomnosti regulátoru pH jako hydroxidu sodného nebo amoniaku, popřípadě se pasivní složka použije jako sodná nebo draselná nebo amonná sůl a působením rozpustných solí výše uvedených prvků, popřípadě jejich směsí v libovolném poměru na vzniklá azobarviva, spočívá podle vynálezu v tom, že se do předloženého roztoku nebo suspenze aktivní komponenty, získané přímou nebo nepřímou diazotací uvedených toluidin - a chlortoluidinsulfokyseliny, přičemž se při diazotaci mohou částečně nebo úplně aplikovat rozpustné soli jmenovaných prvků v množství přesahující 30 až 80 % teoretické spotřeby lakovacího činidla, nebo se při diazotaci aplikují povrchově aktivní látky jako kondenzační produkty ethylenoxidu s mastnými kyselinami, přednostně s kyselinou palmitovou nebo stearovou, dále alkyl- nebo arylpolyglykolyethery, tj. kondenzační produkty ethylenoxidu s vyššími alkoholy či alkylfenoly, kondenzační produkty lineárně parafinických uhlovodíků s jednoduchými karboxykyselinami, například halogenderiváty kyseliny octové a propionové, dále sulfonované alifatické karboxylové kyseliny typu oleje na tureckou červen, alkylnaftalensulfonany, kondenzační produkty alifatických karboxylových kyselin nebo jejich halogenidů s taurinem a methyltaurinem a sulfonované alkylamidy, diazotace se provede s použitím minerální kyseliny tak, aby výsledná diazosloučenina vykazovala neutrální nebo jen slabě kyselou reakci, se při teplotě 0 až 25 °C zavádí roztok solí nebo jemná suspenze 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny, přičemž tento roztok nebo suspenze může navíc obsahovat 1 až 3 ekvivalenty alkálie, běžně hydroxidu sodného nebo draselného nebo také amoniak, dále může tento roztok obsahovat příměs pryskyřičných mýdel jako kalafunového mýdla sodného nebo draselného a výše uvedených povrchově aktivních látek v množství až 10 % na hmotnost výchozích komponent, získaný lak azobarviva se z reakčního prostředí oddělí filtrací buď za chladu, nebo po vyhřátí suspenze na 80 až 100 °C, popřípadě se izolace provede po neutralizaci, barvivo se za normálního nebo sníženého tlaku vysuší, přičemž se může jednat o klasické sušení v komorových sušárnách nebo s použitím pásové nebo také rozprašovací sušárny.

Způsobem podle vynálezu získané látky, například vápenatý lak červeného azobarviva. obecného vzorce I, ve kterém M značí vápník, R^1 methylskupinu a R^2 vodík, se vyznačují povšechně velmi dobrými koloristicko-aplikačními vlastnostmi, zejména potom čistým jasným odstínem, barevnou vydatností, dobrou dispergovatelností a thermostabilitou. Významnou vlastností tohoto laku je nízká prašnost umletého barviva, kterou se umožňuje sušení a mechanická úprava na klasickém zařízení a dále stejnoměrná kvalita důležitá z hlediska standardizace a komercializace barviva.

Dále uvedené příklady provedení ozřejmují způsob výroby pigmentových azolaků podle tohoto vynálezu. Uvedené díly jsou buď hmotnostní, nebo objemové a vztahují se na látky pevné nebo kapalně, teplota je udána ve $^{\circ}\text{C}$.

Příklad 1

Do chladného roztoku 21 dílů sodné soli 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny ve 450 dílech vody se přidá 39 dílů roztoku dusitanu sodného $\underline{\text{c}}(\text{NaNO}_2) = 2,5 \text{ mol/l}$, směs se podle potřeby ochladí na 10 až 20 $^{\circ}\text{C}$ a za míchání se připustí do směsi 22,5 až 23,6 nebo 82 až 83 dílů kyseliny chlorovodíkové $\underline{\text{c}}(\text{HCl}) = 9 \text{ mol/l}$ nebo 2,5 mol/l, dále 16,75 dílů chloridu vápenatého a 150 dílů ledu. Při trvale minerálně kyselé reakci se diazotace dokončí přidávkem 1 dílu nitritu $\underline{\text{c}}(\text{NaNO}_2) = 2,5 \text{ mol/l}$, případná nitritová reakce se zruší a minerální kyselost podle potřeby otupí na pH 3 až 3,5. Do takto získaného roztoku nebo suspenze aktivní komponenty se za míchání připustí roztok pasivní složky získaný rozpuštěním 18,82 dílů 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny ekvivalentem hydroxidu sodného, nebo se tento ekvivalent zvýší o 10 mol %, dále se přidá roztok kalafunového mýdla sodného nebo draselného a led. Do kopulační směsi se současně nebo dodatečně zavádí hydroxid sodný v množství postačujícím k proběhnutí kopulace tak, aby se pH pohybovalo v rozmezí 8 až 9,0 a nepřestoupilo hodnotu 10,0. Po skončené kopulaci se pigment za chladu nebo po zahřátí suspenze na 80 až 90 $^{\circ}\text{C}$ izoluje, popřípadě se izolace provede po úpravě pH na hodnotu 7, získaný pigmentový lak se vysuší a mechanicky upraví. V daném případě byly naměřeny následující hodnoty: teplota po skončené kopulaci 16 $^{\circ}\text{C}$, výsledné pH 8,74, doba kopulace 1 h 35 min, prašnost pigmentu po umletí 20 %, obsah nezreagované pasivní složky 0,2 %, sypný objem 3,4 kg/l, dispergovatelnost ve fermeži srovnatelná se známými typy tuzemských a zahraničních barviv.

Příklad 2

Postupuje se stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že lakovací činidlo se přidá až po skončení kopulace.

Příklad 3

Vodná suspenze 18,8 dílů 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny se rozpustí přidávkem ekvivalentu hydroxidu sodného, roztok se popřípadě kleruje filtrací s karborafinem a diazotace zpracuje stejným způsobem jako v příkladu 1. Obdobně se podle příkladu 1 provede i kopulace s tím rozdílem, že na rozpuštění pasivní složky se použijí 2 až 3 ekvivalenty hydroxidu sodného. Toto množství je postačující k úplnému proběhnutí reakce. Získá se pigmentový lak obdobných vlastností jako v příkladu 1.

Příklad 4

4-Aminotulen-3-sulfokyselina se diazotuje a kopuluje s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou stejným způsobem jako v příkladu 1 a 2, který se modifikuje tím, že se kopulační reakce provádí v přítomnosti síranu barnatého nebo vápenatého.

Příklad 5

21 dílů sodné soli 3-aminotoluen-4-sulfokyseliny nebo 18,8 dílů volné sulfokyseliny se diazotuje a kopuluje s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou za podmínek uvedených v příkladech 1 a 2.

Příklad 6

4-Aminotoluen-3-sulfokyselina a 3-aminotoluen-4-sulfokyselina se diazotují a kopulují s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou za podmínek uvedených v příkladu 1 a 2, přičemž místo chloridu vápenatého se použijí jiné rozpustné soli pro lakování jako chloridy nebo dusičnany Ba, Sr, Mg, Co, Ni, Mn, Fe a Cd, které se aplikují ve fázi diazotace úplně nebo částečně a lakování se popřípadě provede po skončené kopulaci.

Příklad 7

Provede se příprava pigmentových laků podle příkladů 1-6 s tím rozdílem, že se místo toluidinsulfokyselin použijí 2-chlor-4-aminotoluen-5-sulfokyselina nebo 2-chlor-5-aminotoluen-4-sulfokyselina. Potom se aplikují uvedená lakovací činidla, pryskyřičná mýdla a povrchově aktivní látky.

Příklad 8

Příprava azolaků podle příkladu 1 až 4 modifikována tím, že se při diazotaci a kopulaci aplikují povrchově aktivní látky uvedené v popisu tohoto vynálezu.

Příklad 9

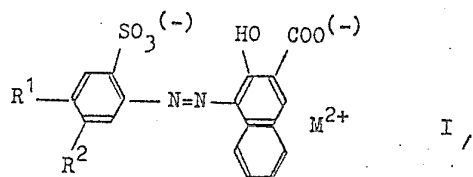
Část roztoku pasivní složky, připraveného podle příkladu 1 a 2, se při teplotě 0 až 10 °C zanese do předloženého roztoku nebo suspenze diazotované 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny, obsahující 100 až 150 % mol. chloridu vápenatého, vztaženo na množství aktivní složky, vzniklá směs azolaku a nezreagované diazosloučeniny se pak zanese do druhé části roztoku pasivní složky a kopulace a lakování se dokončí. Získá se vápenatý lak tvrdšího zrna s nízkou prašností.

Příklad 10

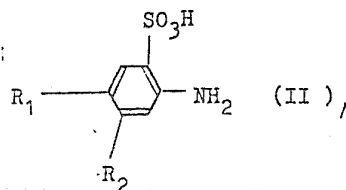
Provede se oddělená kopulace a lakování podle příkladu 9 s tím rozdílem, že se místo 4-aminotoluen-3-sulfokyseliny použije izomerní 3-aminotoluen-4-sulfokyselina.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby azolaků obecného vzorce I



ve kterém M znamená vápník, baryum, hořčík, stroncium, kadmium, mangan, železo a nikl, nebo směs těchto prvků v libovolném zastoupení, R^1 a R^2 značí střídavě vodík a methylskupinu, nebo chlor a methylskupinu, diazotací aromatického aminu obecného vzorce II,



kde R_1 a R_2 mají výše uvedený význam,

kopulací vzniklé diazolatky s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou a lakováním lakovacím činidlem, vyznačující se tím, že se pasivní složka zavádí do složky aktivní a vzniklé azobarvivo se během kopulace nebo po kopulaci převede na nerozpustnou sůl neboli lak.

2. Způsob výroby azolaků podle bodu 1, vyznačující se tím, že se do předložené aktivní složky zavede část pasivní složky, například 0,3 až 0,5 ekvivalentu vztaženo na množství použité diazokomponenty, vzniklá směs se přepustí do druhé části pasivní složky a kopulace a lakování se při teplotě 0 až 20 °C dokončí.
3. Způsob výroby azolaků podle bodu 1, vyznačující se tím, že se pro kopulaci použije suspenze nebo sůl pasivní složky obsahující 1 až 3 ekvivalenty alkálie.