



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206 829

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 05 79
(21) PV 3066 - 79

(51) Int. Cl.³ C 09 B 51/00

(40) Zveřejněno 15 09 80
(45) Vydáno 15 02 84

(75)

Autor vynálezu HORYNA JAROSLAV ing., PARDUBICE

(54) Směsná zelená barviva obsahující komplexy železa odvozené od nitroso-naftolsulfokyselin nebo jejich solí a způsob jejich přípravy

1

Vynález se týká směsných zelených barviv obsahujících komplexy železa nitroso-naftolsulfokyselin nebo jejich solí a způsobu jejich přípravy.

Ze zelených nitroso-naftolových komplexů železa doznaly až dosud jen omezeného koloristického významu barviva:

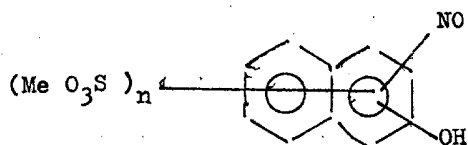
CI Pigment Green 8 (Pigment Grün B), což je Fe - komplex odvozený od 1-nitroso-2-naftolu, CI Acid Green 1 (Grün PLX, Naftolová zeleň B), což je Fe - komplex odvozený od 1-nitroso-2-naftol-6-sulfokyselin a CI Acid Green 4 (Naftolová zeleň G), což je Fe - komplex odvozený od 2-nitroso-1-naftol-4-sulfokyselin. Uvedená barviva se používala při vybarvování živočišných textilních vláken a syntetických materiálů polyamidového typu; CI Pigment Green 8 se uplatnila při výrobě tapet.

Dosavadní způsoby přípravy těchto zelených nitroso-naftolových komplexů železa jsou založeny na reakci mezi naftolem, resp. příslušnými naftolsulfokyselinami a dusitany s následujícím působením některé ze železnatých solí. Účel použití finálních barviv vyžadoval, aby syntéza vycházela z čistých meziproduktů a vyloučil se tak nepříznivý vliv nečistot na koloristický odstín. Hlavním problémem výroby byla tedy ekonomie přípravy čistých surovin.

Například 2-naftol-6-sulfokyselina, potřebná pro CI Acid Green 1 (Naftolovou zeleň B), se získává sulfonací 2-naftolu. Přitom substituce naftalenického jádra neprobíhá jednoznačně, distribuce isomerů je citlivá na reakční podmínky a produkt navíc obsahuje i naftoldisulfokyselinu jako zplodiny následné reakce v nadbytku kyseliny sírové. Je známo, že nízkotepeelnou, dlouhodobou sulfonací 2-naftolu působením 95 až 97 % H_2SO_4 se získá směs 2-naftol-6- a -8-sulfoisomerů v poměru asi 1 : 1. Sulfonací 2-naftolu při použití 95 až 100 % H_2SO_4 při teplotě 95 až 100 °C se vedle 2-naftol-6-sulfokyselin, jako hlavního produktu, nachází v reakční směsi i menší podíl 2-naftol-8-sulfoisomeru a kolem 10 % 2-naftol-3, 6- a 13 % - 6, 8-disulfokyselin. Separace jednotlivých isomerů, popřípadě oddělení průvodních disulfokyselin, je zdlouhavé a pracné, potřebné výrobní zařízení je rozměrné, produkce je zatížena značným

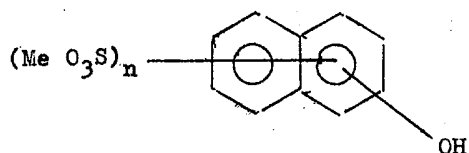
množstvím odpadů a celý proces se tak stává poměrně nákladným.

Tento vynález chrání směsná zelená barviva obsahující komplexy železa odvozené od nitrosonaftolsulfokyselin nebo jejich solí obecného vzorce I



I

kde substituenty $-NO$ a $-OH$ jsou vázány k sousedním uhlíkům jádra a Me značí H , Na , K , $\frac{Mg}{2}$, $\frac{Ca}{2}$, NH^+ a $n = 1$ až 3 , přičemž pro směsi, kde hlavní složkou je monosulfonované barvivo, činí obsah disulfonovaného barviva 2 až 45% mol a trisulfonovaného barviva 0 až 20% mol a ve směsích s disulfonovaným barvivem jako hlavní složkou je obsah trisulfonovaného barviva 5 až 30% mol a obsah monosulfonovaného barviva 0 až 40% mol a způsob jejich přípravy spočívající v tom, že se na směs naftolsulfonovaných kyselin nebo jejich solí obecného vzorce.



II

kde Me a n mají výše uvedený význam, působí nitrosačními činidly a solemi dvojmocného železa.

Získaná směsná barviva sestávají ze složek, které nevykazují výraznější rozdíly ve spektrálním chování, a projevují se tedy jednosložkově. Z proměřených spekter vodných roztoků barviv, odvozených například od 1-nitroso-2-naftol-6-sulfokyseliny s absorpčním maximem 720 nm , 2-nitroso-1-naftol-4-sulfokyseliny s absorpčním maximem 710 nm a 1-nitroso-2-naftol-3,6-disulfokyseliny s absorpčním maximem 718 nm i rozsahů absorpčních pásů (u všech tří barviv od 550 nm do 950 nm), lze hodnotit tato konstitučně rozdílná barviva v chování jako shodná, přičemž se průběhy absorpčních křivek neměnily v celém sledovaném rozmezí pH od $4,2$ do $10,8$. Tyto projevy předurčují směsná zelená barviva nitrosonaftolového typu pro široké uplatnění v nových netradičních oblastech, například při využití sluneční energie pro ohřev vody nebo mohou sloužit jako přísady do organických polymérů používaných v obalové technice, kde se jejich přítomností dosáhne destrukce odložených obalů na denním světle. Směsná barviva mohou sloužit i jako složky tepelných a světelných filtrů v dalších oblastech, kde se může uplatnit vliv slunečního záření jako například k regulaci růstu řas ve vodních nádržích.

Pro přípravu směsných zelených barviv lze, podle tohoto vynálezu, použít surové naftol-sulfokyseliny nebo jejich soli obsahující isomery anebo di a trisulfoderiváty jako produkty následných reakcí, což umožňuje neporovnatelně ekonomičtější přípravu zelených barviv v porovnání s dosavadními postupy přípravy čistých jednosložkových zelení; odpadá totiž usilovné, náročné a nákladné čištění a přitom průvodní vedlejší zplodiny, nejen že nejsou - u nového postupu výroby - na závalu, ale naopak z největší části se zúčastní na tvorbě účinných složek barviv, a zvyšují tak vytěžek.

Podle tohoto vynálezu lze dokonce snadno a s výhodami zpracovávat reakční směsi z výroby naftolsulfonových kyselin například ze sulfonace 2-naftolu, kde se využije většina sulfoproduktů i zbytková kyselina sírová ze sulfonace jako kyselá složka při následující nitraci pomocí dusitanů.

Popisovaným postupem lze zpracovávat i odpady z výrob naftolsulfonových kyselin, kde často nízký obsah produktů a jejich relativně vysoká rozpustnost v odpadních loužích již nevedou k racionální izolaci anebo mátečné louhy po separaci hlavního produktu obsahují isomery; v těchto případech zpracování novým způsobem se finální barviva nemusí izolovat, ale přímo jako reakční směsi (po případných úpravách jako nastavení pH a podobně) se použijí jako účinné komponenty pro vodní nádrže na ohřev vody sluneční energií nebo jako přísady do chovných nádrží. Tato varianta se může uplatnit například při výrobě 2-naftol-6-sulfokyseliny.

(Schäfferově kyselině), kde se v odpadu nachází značné množství 2-naftol-3, 6-disulfokyseliny, resp. její soli (t.zv. R-kyseliny nebo R-soli) Podle tohoto vynálezu lze však zpracovávat i směsi odpadů obsahující například 1-naftol- i 2-naftol- sulfokyseliny. V případě, že se při zpracování směsí naftolsulfonových kyselin s kyselinou sírovou převede minerální kyselina na sůl amonnou, draselnou, hořečnatou mohou se tyto uplatnit jako umělá hnojiva při aplikaci zelených barviv v chovných nádržích.

Směsná zelená barviva obecného vzorce I lze připravovat i podle patentu USA č. 2 383 762 nebo něm.pat.č. 859 344 tak, že se soli naftolsulfonových kyselin II smísí - ve vodném prostředí s nitrosáčnícím činidlem a některou ze železnatých solí, například zelenou skalici.

Příklad 1

900 g pasty obsahující 625 g sodné soli 2-naftol-6-sulfonové kyseliny (tj. 1,40 mol) a 73,7 g dvojsodné soli 2-naftol-3, 6-disulfonové kyseliny (tj. 0,30 mol) se rozmíchá ve 3 l vody, k roztoku se přidá 8 g kalc.sody, připustí se 606 ml vodného roztoku dusitanu sodného, v němž je obsaženo 139,5 g NaNO_2 a roztok se ochladí přidavkem 1 400 g ledu na 0 až 2 °C.

Vedle toho se připraví chladný roztok zředěné kyseliny sírové tak, že se k 0,5 l vody a 1 kg ledu přidá 160 g 62 % kyseliny sírové, objem se vodou nebo ledem upraví na přibližný objem 2 l o teplotě kolem 0 °C. Tato ochlazená, zředěná kyselina sírová se stálým proudem uvádí ke dnu chladného roztoku soli naftolsulfokyselin s dusitanem za pomalého míchání během 8 hodin. Potom se přidavkem kyseliny mravenčí upraví pH reakční směsi na hodnotu 5 až 6 (spotřeba asi 4 ml) a míchá se 10 hodin.

Potom se přidá během 10 minut roztok připravený ze 198 g zelené skalice a 0,5 l vody. Vzniklými barvivy se reakční směs zabarvuje do tmavé zeleně až černé. Směs se míchá 5 hodin a jako taková se použije pro barvení, například vody v nádržích slunečních ohříváčů nebo chovných nádrží a podobně.

Získá se 9 l roztoku, v němž jsou obsažena barviva v koloristické síle odpovídající 710 g typu Naftolové zeleně B.

Příklad 2

Z odpadních matečných louhů po izolaci dvojdraselné soli 2-naftol-6, 8-disulfonové kyseliny (tzv. G-soli) se odměří objem, v němž je obsaženo 2,1 mol 2-naftolsulfoderivátů (s převažující 2-naftol-3, 6-disulfokyselinou, resp. její solí (tzv. R-soli), doplní se vodou na objem 3 l a postupem popsáným u příkladu 1 se provede nitrace i kovokomplexace přidavkem zelené skalice. Získá se kolem 9 l roztoku, v němž je obsažena směs zelených barviv v koloristické síle odpovídající 690 g typu Naftolové zeleně B.

Příklad 3

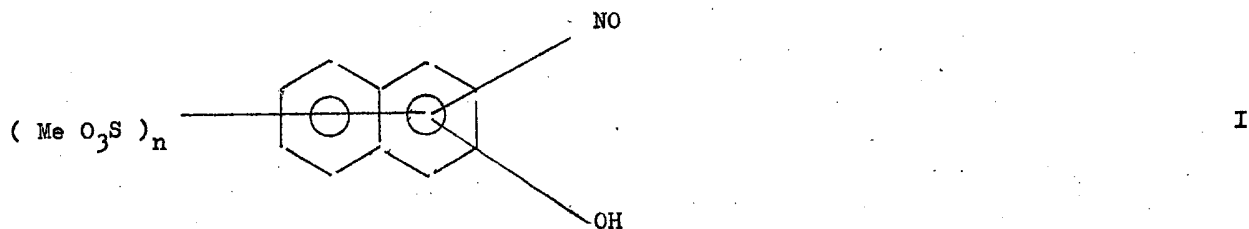
Směs sodné soli 2-naftol-6-sulfokyseliny s dvojsodnou solí 2-naftol-3,6-disulfonové kyseliny, stejné složení jako u příkladu 1, se zpracuje způsobem shodným s příkladem 1 s tím rozdílem, že místo 198 g zelené skalice se použije 141,5 g krystalického chloridu železnatého ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). Výtěžek i odstín barviva jsou shodné s příkladem 1.

Příklad 4

Z odpadních louhů po izolaci dvojdraselné soli 2-naftol-6, 8-disulfonové kyseliny se způsobem jako u příkladu 2 připraví barvivo s tím rozdílem, že k tvorbě barevného komplexu se místo zelené skalice použije 175 g krystalického octanu železnatého (CH_3COO)₂Fe . 4 H₂O) s prakticky stejným výsledkem jako u příkladu 2.

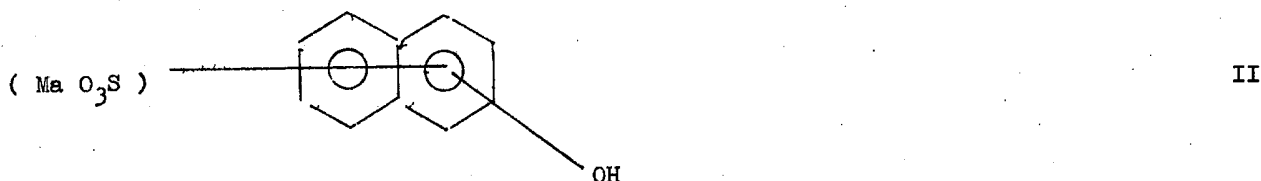
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Směsná zelená barviva obsahující komplexy železa odvozené od nitrosonaftolsulfokyselin nebo jejich solí obecného vzorce I



kde substituenty -NO a -OH jsou vázány k sousedním uhlíkům jádra a Me značí H, Na, K, $\frac{Mg}{2}$, $\frac{Ca}{2}$, $\frac{NH_4^+}{2}$ a n = 1 až 3, přičemž pro směsi, kde hlavní složkou je monosulfonované barvivo, je obsah disulfonovaného barviva 2 až 45 % mol a trisulfonovaného barviva 0 až 20 % mol a ve směsích s disulfonovaným barvivem jako hlavní složkou je obsah trisulfonovaného barviva 5 až 30 % mol a obsah monosulfonovaného barviva 0 až 40 % mol.

2. Způsob přípravy směsných zelených barviv definovaných v bodě 1, vyznačený tím, že se na směs naftolsulfonovaných kyselin nebo jejich solí obecného vzorce II



kde Me a n mají výše uvedený význam, působí nitrosačními činidly a solemi dvojmocného železa.

3. Způsob přípravy směsných zelených barviv definovaných bodem 1, vyznačený tím, že se nitrosačními činidly a solemi dvojmocného železa působí na reakční směsi s naftolsulfonovými kyselinami obecného vzorce II jak se získávají sulfonací naftolů.

4. Způsob přípravy směsných zelených barviv definovaných bodem 1, vyznačený tím, že se nitrosačními činidly a solemi dvojmocného železa působí na odpady při výrobě naftolsulfoderivátů, jako například 2-naftol-6-sulfokyseliny a 2-naftol-6, 8-disulfokyseliny nebo jejich solí.