



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 629

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 12 79
(21) PV 8884-79

(51) Int. Cl.³ C 09 B 67/10

// C 09 B 29/15

(40) Zveřejněno 31 10 80
(45) Vydáno 01 12 83

(75)

Autor vynálezu

NEČAS MIROSLAV ing.CSc., PARDUBICE

VÁŇA MILOŠ ing.

HORÁČEK JOSEF ing., RYBITVÍ

ČERMÁK JIŘÍ ing.CSc., PARDUBICE

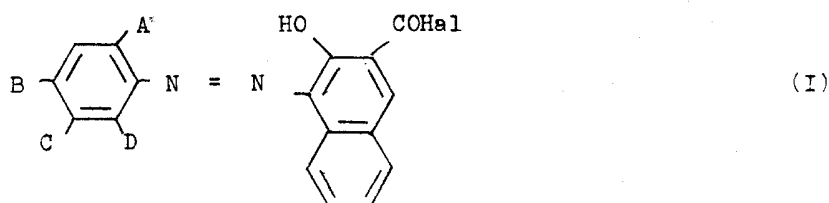
(54) Způsob přípravy halogenidů arylazonaftoových kyselin

Způsob přípravy halogenidů arylazonafto-
toových kyselin za použití arylazonaftoové
kyseliny modifikované působením organic-
kého rozpouštědla o bodu varu 100 až 220 °C.
Halogenidace se pak provede v rozpouštědle
v suspenzi o koncentraci 15 % až 35 % hmo-
tových arylazonaftoové kyseliny. Halogeni-
dy této kyseliny jsou významnými barvěřský-
mi meziprodukty pro výrobu pigmentů.

Vynález se týká způsobu přípravy halogenidů arylazonaftoových kyselin halogenidací příslušných arylazonaftoových kyselin modifikovaných působením organických rozpouštědel.

Halogenidy arylazonaftoových kyselin jsou významnými barvářskými meziprodukty a slouží pro výrobu vysoce kvalitních azokondenzačních pigmentů. Získávají se halogenidací příslušných arylazonaftoových kyselin působením např. thionylechloridu, fosgenu, PCl_3 , PCl_5 případně za přítomnosti katalyzátorů (dimetylformamidu, terciárních aminů, kvartérních amoniových bází atd.) např. podle Švýc. pat. 359 498, 448 330, NSR pat. 1 816 990, 2 126 767, 2 410 723, Brit. pat. 820 444, Čs. aut. osv. č. (PV 1874-79) atd. Halogenidace se provádí obvykle v prostředí aromatického rozpouštědla, ve kterém je arylazonaftoová kyselina suspendována. Tato suspenze má nevýhodné reologické vlastnosti, takže halogenidace musí být prováděna při nízkých koncentracích kyseliny (5 % až 15 % hmot.), aby byla zaručena homogenita reakční směsi. Při vyšších koncentracích není možno totiž suspenzi účinně míchat a důsledkem je i nižší konverze halogenidační reakce. Nízké koncentrace suspenze arylazonaftoové kyseliny v aromatickém rozpouštědle kladě i vyšší nároky na regeneraci rozpouštědel. Halogenidaci arylazonaftoových kyselin je možno provádět při vyšších koncentracích, pokud se použije kyselina upravená povrchově aktivními látkami (Čs. aut. osv. č. PV 1874-79), avšak reakci je nutno katalyzovat např. dimetylformamidem, což je nevýhodné jak z technologického tak ekologického hlediska.

Výzkumem bylo nyní zjištěno, že uvedené nedostatky lze odstranit postupem přípravy halogenidů arylazonaftoových kyselin podle vynálezu, který spočívá v tom, že halogenid arylazonaftoové kyseliny obecného vzorce



kde A, B, C, D znamenají vodík, metyl, chlor, chlormetyl, brom, metoxyl, nitro, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOCH}_3$ a Hal je chlor nebo brom, se připraví halogenidací příslušné arylazonaftoové kyseliny modifikované působením organického rozpouštědla o teplotě varu 100 °C až 220 °C, případně za přítomnosti vody, při teplotě 80 °C až 160 °C a halogenidace se provede v prostředí aromatického rozpouštědla v suspenzi o koncentraci 15 % až 35 % hmot. arylazonaftoové kyseliny.

Výchozí arylazonaftoová kyselina se připraví kopulací diazotovaného aminu obecného vzorce



kde A, B, C, D mají význam uvedený výše, s kyselinou 2-hydroxy-3-naftoovou. Jako amin může být použit např. anilin, o-, m-, p-chloranilin, 2,4-dichloranilin, 2,5-dichloranilin, 2,4,5-trichloranilin, o-, m-, p-nitroanilin, 2-metyl-3-chloranilin, 2,4-dinitroanilin, 2-nitro-3-metoxyanilin, dimetyléster kyseliny aminotereftalové, dimetyléster kyseliny 5-aminobenzen-1,3-dikarboxylové, 5-aminobenzen-1,3-dikarboxamid atd.

Arylazonaftoová kyselina se podle vynálezu modifikuje působením indiferentního aromatického rozpouštědla, případně za přítomnosti vody za zvýšené teploty 80 °C až 220 °C. Jako rozpouštědla může být použito např. benzen, toluen, xylol, chlorovaných aromatických uhlovodíků jako jsou chlorbenzen, dichlorbenzen, trichlorbenzen, chlortolueny, nitrobenzen atd. Vlivem aromatického rozpouštědla za zvýšené teploty případně za přítomnosti vody dochází ke změně fyzikální formy arylazonaftoové kyseliny, což vede k výrazným změnám v reologických vlastnostech suspenze arylazonaftoové kyseliny v organickém rozpouštědle. Bylo zjištěno, že suspenze arylazonaftoové kyseliny v aromatickém rozpouštědle se chová jako nenewtonská kapalina a její tokové vlastnosti je možno popsat rovnicí

$$\tau = K \cdot D^n$$

kde τ je velikost tečného napětí, D je rychlost smykové deformace, K koeficient konzistence a n je index toku. Suspenze modifikované arylazonaftoové kyseliny v aromatickém rozpouštědle vykazuje při dané smykové deformaci podstatně nižší hodnotu tečného napětí než je tomu u suspenze připravené z původní nemodifikované látky. Změna parametru τ ukazuje na změnu v tokových vlastnostech suspenze arylazonaftoové kyseliny v aromatickém rozpouštědle, k níž působením organického rozpouštědla došlo. Z technologického hlediska to znamená, že postupem podle vynálezu lze získat arylazonaftoovou kyselinu v takové fyzikální formě, která umožňuje připravit bez obtíží snadno míchatelnou suspenzi o vyšší koncentraci, než bylo dosud při halogenidaci této kyseliny používáno.

Halogenidace modifikované arylazonaftoové kyseliny se podle vynálezu provádí např. thionylchloridem nebo jiným halogenidačním prostředkem při teplotě 50 °C až 150 °C v prostředí aromatického rozpouštědla v suspenzi o koncentraci 15 až 35 % hmot. arylazonaftoové kyseliny. Jako aromatického rozpouštědla může být použito např. benzen, toluen, xylol, chlorbenzen, dichlorbenzen, chlorovaných toluenů nebo xylenů nebo jejich směsí.

Výhodou způsobu přípravy halogenidů arylazonaftoové kyseliny podle vynálezu je to, že halogenidaci kyseliny lze provádět při vyšší koncentraci v důsledku změn dosažených v reologických vlastnostech suspenze kyseliny v aromatickém rozpouštědle. Ke změně fyzikální formy arylazonaftoové kyseliny, vedoucí k výraznému zlepšení tokových vlastností suspenze kyseliny v aromatickém rozpouštědle a tudíž i její míchatelnosti, dochází jak působením indiferentního organického rozpouštědla za zvýšené teploty na suchou, izolovanou kyselinu, tak i při působení na vodnou pastu této kyseliny přímo po kopulaci. Zvýšením koncentrace suspenze při halogenidaci se sníží spotřeba rozpouštědla, přičemž halogenidace probíhá do vysokého stupně konverze. Další výhodou postupu podle vynálezu je to, že při halogenidaci není třeba používat např. dimethylformamidu jako katalyzátoru. Připravené halogenidy kyseliny arylazonaftoové je kvalitní a při jeho použití např. na přípravu azokondenzačních pigmentů se získají produkty s velmi dobrými vlastnostmi.

Způsob přípravy halogenidů arylazonaftoové kyseliny podle vynálezu je ilustrativně ukázán v příkladech 1 až 3.

Kyselina 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoová byla připravena kopulací diazotovaného 2,5-dichloranilinu s kyselinou 2-hydroxy-3-naftoovou běžným postupem. Vodná pasta kyseliny byla rozdělena na 3 díly a zpracována následujícími postupy:

Postup A

Vodná pasta kyseliny 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoové byla sušena v teplovzdušné sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti a suchý produkt byl rozemlet.

Postup B

10 g suché kyseliny 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoové v postupu A bylo předloženo do baňky opatřené míchadlem a zpětným chladičem a přelito 300 ml o-dichlorbenzenem. Obsah baňky byl za míchání vyhřát na 100 °C a takto bylo udržováno 4 hodiny. Pak byl obsah baňky zfiltrován, koláč promyt horkým etanolem a produkt sušen při 105 °C do konstantní hmotnosti.

Postup C

Do trojhrdlé baňky opatřené zpětným chladičem, míchadlem a teploměrem, bylo předloženo 205 g vodné pasty kyseliny 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoové (sušina 36 % hmot.) a 700 g o-dichlorbenzenem. Za míchání byl obsah vařáku vyhřát na 100 °C a při této teplotě byl udržován 3 hodiny. Směs pak byla zfiltrována na Büchnerově nuči a koláč byl promyt etanolem o teplotě asi 70 °C. Produkt byl sušen v teplovzdušné sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti.

Postup D

Do tříhrdlé baňky o obsahu 500 ml opatřené zpětným chladičem s azeotropickým nástavcem bylo předloženo 101 g vodné pasty kyseliny 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoové (sušina 36 % hmot.) a 200 g o-dichlorbenzenem. Při teplotě 100 °C byla azeotropicky oddestilována voda do teploty vařáku 105 °C, zbytek vody byl oddestilován za sníženého tlaku 3,99 kPa. Směs v baňce byla pak ochlazena na laboratorní teplotu a zfiltrována na Büchnerově nuči. Hmotnost koláče 46 g, sušina 73 % hmot.

Postup E

Do aparatury jako v postupu D bylo předloženo 30 g suché kyseliny 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoové (z postupu A), 70 g vody a 200 g o-dichlorbenzenem. Směs byla zpracována jako v postupu D.

Ze vzorků kyseliny 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoové, připravených postupy A až E, byly připraveny 25 % suspenze v o-dichlorbenzenem mícháním na laboratorním míchadle po dobu 10 minut. Pro měření reologických vlastností těchto suspenzí bylo použito rotačního viskozimetru Rheotest s uspořádáním sousedních válců S/S1 s poměrem průměru 0,98. V tabulce I jsou uvedeny reologické parametry suspenzí kyseliny 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoové z pokusů A až E.

Tabulka I.

Reologické parametry

Postup úpravy	(Pa) ^a
A	143
B	61

Reologické parametry

Postup úpravy	(Pa) ^a
A	143
B	61
C	61
D	22
E	18

a..... při $D = 1290 \text{ s}^{-1}$

Z tabulky je zřejmé, že postupy B až E, t.j. působením organického indiferentního rozpouštědla, případně za přítomnosti vody a zvýšené teploty, dochází k výrazné změně tokových vlastností suspenze kyseliny 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoové. Při dané smykové deformaci ca 1290 s^{-1} klesne u suspenzí modifikované kyseliny (postupy B až E) velikost tečného napětí τ na méně než polovinu původní hodnoty.

Příklad 2

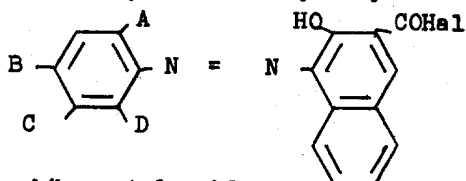
Do tříhrdlé baňky opatřené zpětným chladičem a míchadlem ve tvaru kotvy bylo předloženo 71,4 g suspenze kyseliny 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoové v o-dichlorbenzenu o koncentraci 25 % hmot. (Připraveno z pasty po modifikaci kyseliny postupem uvedeným v příkladu 1, bod D, naředěno filtráty po modifikaci.) Za míchání bylo připuštěno 8,0 g thionylchloridu (88 %) a reakční směs byla míchána při laboratorní teplotě 15 minut. Pak byl obsah baňky vyhřát na teplotu 110°C a takto bylo udržováno 2 hodiny. Reakční směs byla ochlazena ledem na 0°C a suspenze byla zfiltrována na Büchnerově nuči. Koláč byl promyt 20 g o-dichlorbenzenem. Bylo získáno 27,4 g pasty o sušině 65,9 % hmot., obsah 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoylchloridu v sušině byl 100,0 % hmot.

Příklad 3

Stejných výsledků při chloridaci jako v příkladu 2 bylo dosaženo použitím kyseliny 1-(2,5-dichlorbenzenazo)-2-hydroxy-3-naftoové upravené postupy uvedenými v příkladu 1 (postupy B, C, E).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy halogenidů arylazonaftoových kyselin obecného vzorce



kde A, B, C, D znamenají vodík, metyl, chlor, chlormetyl, brom, metoxyl, nitro, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOCH}_3$ a Hal je chlor nebo brom, halogenidací příslušné arylazonaftoové kyseliny vyznačený tím, že po halogenidaci se použije arylazonaftoová kyselina modifikovaná působením organického rozpouštědla o teplotě varu 100°C až 220°C , případně za přítomnosti vody, při teplotě 80°C až 160°C a halogenidace se provede v rozpouštědle v suspenzi, o koncentraci 15 % až 35 % hmot. arylazonaftoové kyseliny.