



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238 094

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 30 01 84

(21) PV 644-84

(51) Int. Cl.¹

C 09 B 45/01

(40) Zveřejněno 14 02 85

(45) Vydáno 01 04 87

(75)
Autor vynálezu

RŮŽIČKA KAREL ing., PARDUBICE,
MAXA MILAN ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

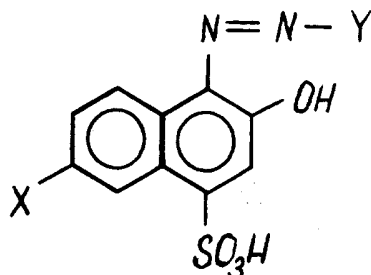
Způsob přípravy 2 : 1 metalokomplexních barviv

Účelem vynálezu bylo zjednodušení výroby symetrických 2 : 1 metalokomplexních barviv, zejména jejich přípravu bez izolace meziproduktů. Účelu bylo dosaženo prováděním azokopulace za přítomnosti uhličitánů a/nebo hydrogenuhličitánů alkalických kovů nebo amonných a chromace se provádí činidlem obsahujícím dvojchroman chromitý.

238 094

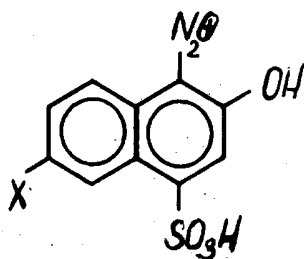
2:1

Vynález se týká způsobu přípravy metalokomplexních barviv, kde centrálním kovem je atom chromu, spočívající v konsektivní reakci ve vodě rozpustných azosloučenin obecného vzorce:



kde X je vodík a/nebo -NO_2

Y je 1-naftolová a/nebo 2-naftolová nebo 1-fenyl-3-methyl-5-pyrazolonová skupina, připravených obecně azokopulací diazotačních komponent obecného vzorce:

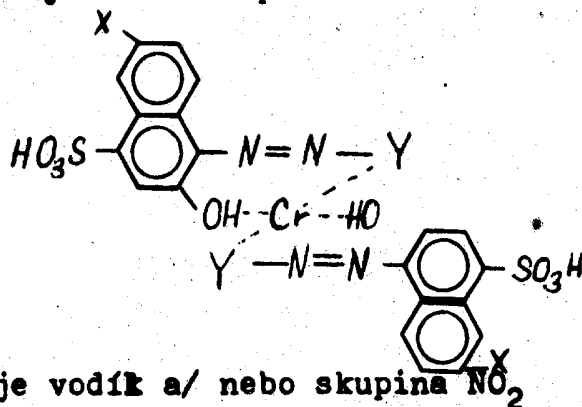


kde X je vodík a/nebo -NO_2

s výše popsanými kopulačními komponentami Y a následnou chromací.

Doposud známé způsoby přípravy výše uvedeného typu 2 : 1 metalokomplexních barviv spočívají v azokopulaci výchozích komponent za relativně nízkých teplot v prostředí alkalických hydroxidů, kdy dochází k uplatňování vedlejších reakcí, jejichž produkty značně zhoršují koloristické vlastnosti finálních barviv. V důsledku toho musí být produkty těchto vedlejších reakcí z reakční směsi odstraňovány. Metalace barviva je zpravidla prováděna cheľatačními činidly, nejčastěji kyselinou chromsalicilovou nebo jinými sloučeninami trojmocného chromu za extrémních podmínek. Nevýhodou těchto doposud známých způsobů přípravy symetrických metalokomplexních azobarviv je nutnost izolace azobarviva a finálního metalokomplexního barviva, nutnost přípravy speciálních chromačních činidel, případně nutnost provádění chromace za vysoké teploty a tlaku.

Nyní bylo nalezeno, že uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy^{2:1} metalokomplexních barviv obecného vzorce



kde X je vodík a/ nebo skupina NO_2

Y je 1-naftolová a/ nebo 2-naftolová nebo 1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolonová skupina

azokopulací diazotační komponenty, kterou je 1-diazo-2-naftol-4-sulfonová kyselina a/ nebo 6-nitro-1-diazo-4-sulfonová kyselina s kopulační komponentou, kterou je 1-naftol a/ nebo 2-naftol nebo 1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolon a chromací vzniklého reakčního produktu podle vynálezu tím, že azokopulace se provádí za přítomnosti uhličitánů a/ nebo hydrogenuhličitánů alkalických kovů nebo

amonie s diazotační komponentou ve formě amonné soli a chromace reakčního produktu se provádí činidlem obsahujícím dvojchroman chromitý.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že v přítomnosti uhličitanu nebo hydrogenuhlíčitanu alkalických kovů a amonných lze dosáhnout optimálního průběhu azokopulační reakce výchozích diazoniových solí při teplotách reakční směsi 40 až 100°C, kdy produkty chemických reakcí jsou vysoce čisté odpovídající azosloučeniny. S výhodou lze použít výchozí kopulační komponenty (1-naftol a/nebo 2-naftol) ve formě emulze připravené v prostředí vodných roztoků směsí alkalických hydroxidů s alkalickými uhlíčitany, popřípadě za přítomnosti vhodných emulgátorů při teplotách 95 až 100°C a výchozí diazotační komponenty neutralizované vodným roztokem amoniaku na hodnotu pH 3 až 7. Další výhodou způsobu podle vynálezu je možnost provedení syntézy azobarviva ve vysokých výchozích koncentracích reakčních složek, což je zvláště výhodné pro následující metalizaci chromem.

Dále bylo zjištěno, že uvedené reakční prostředí obsahující ionty uhlíčitanové, hydrogenuhlíčitanové a amonium vytváří příznivé podmínky pro metalizaci azobarviv přímo v reakční směsi chromačním činidlem obsahujícím dvojchroman chromitý, jehož aplikace umožňuje připravit 2 : 1 metalokomplexní azosloučeniny ve velmi krátkém časovém intervalu a v kvantitativním výtěžku. Přitom teplota chromačního procesu probíhajícího max. 30 až 90 minut nepřesahuje teplotu varu reakční směsi a zcela odpadá nutnost přípravy běžně užívaných koordinačních sloučenin chromu s kyselinou salicylovou. Chromační proces lze s výhodou vést v uvedeném reakčním prostředí a teplotním intervalu v rozmezí hodnot pH 5 až 10, kdy vznikají výhradně koordinační sloučeniny obsahující dvě molekuly výchozího azobarviva a jeden centrální atom chromu.

Výhodou způsobu přípravy symetrických metalokomplexních azobarviv podle vynálezu je vysoce selektivní a rychlý průběh azokopulačních a metalačních reakcí, což v průmyslovém využití umožňuje minimalizaci nároků na aparaturní vybavení, vysokou produktivitu výrobního procesu, bezodpadové vedení technologie a kontinualizaci výrobního procesu.

Příklad 1

175 hm.dílů 1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolonu se při teplotě 60°C rozpustí v 1500 hm. dílech vody pomocí 95 hm. dílů uhličitanu sodného a 10 dílů uhličitanu amonného. K takto připravenému roztoku se za míchání přidá 1000 dílů vodné suspenze obsahující 250 dílů 1-diazo-2-naftol-4-sulfonové kyseliny a reakční směs se vyhřeje na teplotu 60 až 70°C, při které se udržuje po dobu 40 minut. Po skončení této doby se do reakční směsi přidá 500 dílů chromačního činidla připraveného smísením 75 dílů dvojchromanu draselného, 120 dílů kyseliny šťavelové a 305 dílů vody. Chromační činidlo se do reakční směsi dávkuje přede hřáté na teplotu 90 až 95°C. Vzniklá reakční směs se dále zahřívá na teplotu 95 až 100°C, přičemž dojde ke kvantitativnímu převodu azobarviva na komplexní formu. Po kleraci reakční směsi se roztok barviva suší. Získá se 560 dílů 2 : 1 metalokomplexního barviva, vybarvujícího vlněné a polyamidové textilní materiály na červený odstín.

Příklad 2

144 hm.dílů 2-naftolu se při teplotě 95°C emulguje v 1 500 dílech vody pomocí 20 dílů hydroxidu sodného a 95 dílů uhličitanu sodného a 1 dílu dodecylbenzensulfonanu sodného. Takto připravená emulze se za míchání smísí s 1 200 díly suspenze obsahující 300 dílů 1-diazo-2-naftol-6-nitro-4-sulfonové kyseliny zneutralizované vodným roztokem amoniaku na hodnotu pH 4,5. Po smísení reakčních složek se teplota reakční směsi udržuje po dobu 30 minut na teplotě 70°C. Poté se vzniklé azobarvivo chromuje 500 díly chromačního činidla připraveného dle příkladu 1 30 minut při teplotě varu vzniklé reakční směsi. Po kleraci reakční směsi se roztok barviva suší,

čímž se získá 720 dílů metalokomplexního barviva, vybarvujícího vlněné a polyamidové materiály na sytý černý odstín.

Příklad 3

590 dílů 2 : 1 metalokomplexního barviva vybarvujícího vlněné a polyamidové textilní materiály na červenavě hnědý odstín se připraví stejným postupem uvedeným v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že místo 250 dílů 1-diazo-2-naftol-4-sulfonové kyseliny se použije 300 dílů 1-diazo-2-naftol-6-nitro-4-sulfonové kyseliny.

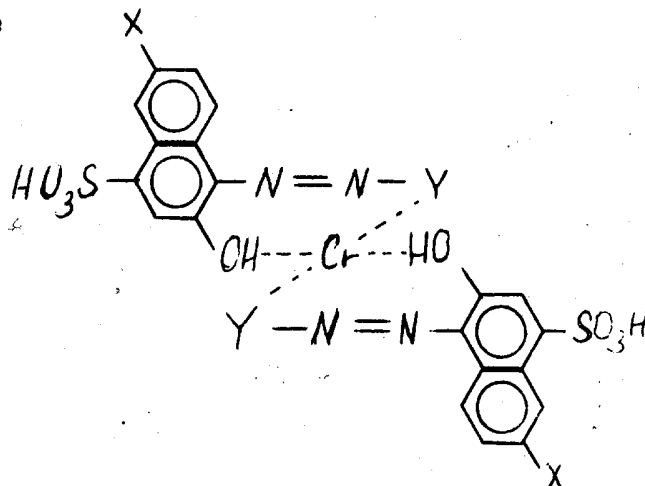
Příklad 4

675 dílů 2 : 1 metalokomplexního barviva vybarvujícího vlněné a polyamidové textilní materiály na tmavomodrý odstín se připraví stejným postupem, uvedeným v příkladu 2 avšak s tím rozdílem, že místo 300 dílů 1-diazo-2-naftol-6-nitro-4-sulfonové kyseliny se použije 250 dílů 1-diazo-2-naftol-4-sulfonové kyseliny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

238 094

Způsob přípravy 2 : 1 metalokomplexních barviv obecného vzorce



kde X je vodík a/nebo skupina NO_2

Y je 1-naftolová a/nebo 2-naftolová nebo 1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolonová skupina

azokopulací diazotační komponenty, kterou je 1-diazo-2-naftol-4-sulfonová kyselina a/nebo 6-nitro-1-diazo-4-sulfonová kyselina s kopulační komponentou, kterou je 1-naftol a/nebo 2-naftol nebo 1-fenyl-3-metyl-5-pyrazolon, a chromací vzniklého reakčního produktu, vyznačený tím, že azokopulace se provádí za přítomnosti uhličitanů a/nebo hydrogenuhličitanů alkalických kovů nebo amonia s diazotační komponentou ve formě amonné soli a chromace reakčního produktu azokopulace se provádí činidlem obsahujícím dvojchroman chromitý.