



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 894

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16 04 82
(21) PV 2739-82

(51) Int. Cl.

C 09 B 1/50

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 01 10 85

(75)	VANŽURA JAN ing.,	VÁHALA IVO ing., PARDUBICE,
Autor vynálezu	MACÁK JAN ing., PARDUBICE,	ŠRÁMEK LADISLAV ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ,
	KASAL JAROSLAV ing., KOJICE,	KMONÍČEK VOJTĚCH ing., ROSICE NAD LABEM.
	KYPĚNA ZDENĚK,	ŽMOLIL PŘEMYSL ing., PARDUBICE

(54) Způsob výroby disperzních antrachinonových barviv

1

Vynález se týká způsobu výroby disperzních antrachinonových barviv pro barvení syntetických vláken, zvláště polyesterových, polyamidových i vláken na bázi triacetátu celulozy tvořených směsí bromovaných aminohydroxy, aminodihydroxy, diaminodihydroxy a diaminohydroxyantrachinonů.

Při sulfonaci antrachinonu je možno prakticky využít cca 65 až 70 % zreagovaného antrachinonu. Zbylé množství je tvořeno vedlejšími produkty sulfonační reakce, tj. izomérními disulfokyselinami, 2-sulfokyselinou a 1-sulfokyselinou, které při stávajícím způsobu výroby antrachinon-1-sulfokyseliny odcházejí do odpadních vod. Jedná se přitom o biologicky těžko odbouratelné sloučeniny. Zastoupení jednotlivých sulfoizomerů je do jisté míry proměnlivé. Přibližné hmotnostní složení odpadních vod je následující:

antrachinon-1-sulfonan sodný	 10 až 15 %
antrachinon-2-sulfonan sodný	 25 až 35 %
1,5 a 1,8-antrachinondisulfonanu sodného	... 50 až 60 %
1,6 až 1,7 - antrachinondisulfonanu sodného	... 4 až 8 %

Zpracování směsi sulfo a disulfokyselin antrachinonu z odpadních vod postupnou chlorací, nitrací, redukcí a bromací za vzniku disperzního barviva je známé ze švýc. patentu č. 589 690. Produkt tímto způsobem vyrobený je disperzní barvivo zelenavě modrého odstínu, které je však velmi obtížné použitelné pro přípravu směsné černi.

Tuto nevýhodu odstraňuje způsob výroby dispersních antrachinonových barviv, tvořených směsí bromovaných aminohydroxy, aminodihydroxy, diaminodihydroxy a diaminohydroxy-antrachinonů, vhodných pro přípravu obchodních typů barviv např. Ostacetové námořnické modři, šedi, černi, z odpadních vod po izolaci antrachinon-1-sulfonanu sodného, které obsahují směs sulfo a disulfokyselin antrachinonu podle tohoto vynálezu. Podstatou vynálezu je, že se tato směs v odpadních vodách obsažená, podrobí postupně chloraci, fenoxylaci, nitraci, hydrolýze, redukcí a bromací.

Chloraci je možno provádět běžnými způsoby, např. pomocí volného chloru, účinkem NaClO_2 v přítomnosti Cl^- iontů, účinkem Na-ClO apod. Zvláště výhodné vzhledem k technologické jednoduchosti je použití NaClO_3 . Konec chlorace lze sledovat papírovou chromatografií.

Fenoxylaci je možno provést známými postupy používanými při syntéze 1,5- a 1,8-difenoxyantrachinonu, tj. např. reakcí směsi chlorantrachinonů s fenolem v přítomnosti alkálií, přičemž fenol se používá v mnohonásobném přebytku a slouží zároveň jako rozpouštědlo nebo reakcí směsi chlorantrachinonů s fenolem v org. rozpouštědlech. S výhodou je možno fenoxylaci provést nově vypracovaným postupem dle čs. autorského osvědčení č. 216 639, kde je reakce prováděna v heterogenním systému fenol - vodný roztok K_2CO_3 - směs chlorantrachinonů. Po izolaci a usušení je směs fenoxyantrachinonů podrobena nitrací směsí konc. kyseliny dusičné a sírové. Nitrace probíhá hladce při teplotě 20 až 40 °C během několika hodin. Získaný produkt je po promytí vodou zpracováván dále ve formě vodné pasty. Hydrolýza takto připravených nitrofenoxysloučenin je prováděna ve vodně alkalickém prostředí při teplotě cca 90 až 100 °C. Po skončení hydrolýzy je v témže reakčním zařízení provedena redukce vzniklých nitrohydroxyantrachinonů pomocí vodného roztoku sirníku sodného nebo glukózy na směs aminohydroxyantrachinonů. Tato směs je zpracována bromací.

Bromaci je možno provést známými způsoby v různých prostředích, např. v prostředí konc. kyseliny sírové, nitrobenzenu, kyseliny chlorovodíkové apod. Výhodné je provádět reakci v prostředí konc. kyseliny sírové, která je nejen dobrým rozpouštědlem zpracováváných aminohydroxyantrachinonů, ale také zčásti regeneruje vznikající bromovodík zpět na brom. Naředěním reakční směsi vodou se získá modré disperzní barvivo červenavého odstínu. Obsah bromu v barvivu, které je pestrá směs různě bromovaných aminohydroxy- a diaminodihydroxyantrachinonů je 20 až 30 %. Takto připravené barvivo je již možno použít pro barvení syntetických vláken, zvláště polyesterových, polyamidových a vláken na bázi triacetátu celulózy. Barvivo se vyznačuje všeobecně dobrými stálostmi. Způsobem dle vynálezu získané kalné modré disperzní barvivo je možno využít k namísení nových značek Ostacetových černí, šedí, modří apod. za přídavku poměrně malého množství nuančních komponent výhodněji než při použití barviva připraveného z čistého 1,5- a 1,8-dichlorantrachinonu. Způsobem dle vynálezu se využívá odpad dosu nezužitkováný, zvyšuje se čistota odpadních vod, dochází k úspoře suroviny - antrachinonu.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení.

Příklad 1 - chlorace odpadních vod po izolaci antrachinon-1-sulfonanu sodného

K 1500 ml filtrátu po izolaci antrachinon-1-sulfonanu sodného se při teplotě 95 až 100 °C nadávkuje 180 až 225 ml 20% roztoku NaClO_3 v průběhu 4 až 6 hod. Po nadávkování NaClO_3 se reakční směs míchá při teplotě 95 až 100 °C 2 až 4 hod. Chloraci je možno považovat za skončenou, když není přítomna 1-sulfokyselina eventuálně α, α' -disulfokyselina. Kontrola se provede tenkovrstvou nebo papírovou chromatografií. Vzniklý produkt se odsaje, promyje horkou vodou do neutrální reakce a usuší. Získá se 30 až 80 g směsi chlor- a dichlorantrachinonů. Dle analýzy je zastoupení jednotlivých izomerů následující:

1-chlorantrachinon	12 až 18 %
2-chlorantrachinon	5 až 8 %
1,5- + 1,8-dichlorantrachinonů	55 až 65 %
1,6- + 1,7-dichlorantrachinonů	7 až 9 %

Příklad 2 - fenoxylace směsi chlor- a dichlorantrachinonů

a) V 82 g fenolu se při teplotě 50 až 60 °C rozpustí 48,9 g KOH. Po rozpuštění se přidá 115 ml vody a 183 g K_2CO_3 . Po důkladném rozmíchání se zvolna nadávkuje 100 g směsi chlorantrachinonů, připravená dle př. 1. Reakční směs se vyhřeje na teplotu 118 až 125 °C. Po 4 hod. je reakce skončena. Ukončení reakce je možno sledovat chromatografií na tenké vrstvě. Po skončení reakce se reakční směs destiluje vodní parou za účelem odstranění nadbytečného fenolu. Před zahájením destilace se k reakční směsi přidá 50 g 10% roztoku draselné soli kalafuny a 20 g pevného octanu sodného. Po skončení destilace se produkt zfiltruje, promyje vodou do neutrální reakce a usuší. Získá se cca 120 až 130 g produktu, který je směsí fenoxy a difenoxyantrachinonů.

b) V 545 g fenolu se při teplotě 80 °C rozpustí 37,3 g NaOH. Po rozpuštění se vnese 100 g směsi chlorantrachinonů, připravené dle př. 1. Reakční směs se vyhřeje během 0,5 h na 160 °C. Po oddestilování event. přítomné vody se teplota sníží na 150 °C a na této teplotě se udržuje 4 h. Je-li reakce skončena, sníží se teplota na 60 až 65 °C a za míchání se během 2 h přikape k reakční směsi 410 g etanolu. Reakční směs se potom ochladí na 25 °C. Vypadlý produkt se zfiltruje, promyje etanolem do čirých filtrátů a 400 ml 1% roztoku NaOH. Nakonec se provede promytí horkou vodou do neutrální reakce. Vodná pasta se usuší. Etanolicke filtráty se rozdestilují. Destilační zbytek (vratný fenol) se znovu použije po doplnění fenolem v další násadě. Získá se 90 až 120 g produktu, který je směsí fenoxy- a difenoxyantrachinonů.

Příklad 3 - nitrace směsi fenoxy- a difenoxyantrachinonů

100 g směsi fenoxy a difenoxyantrachinonů připravených dle př. 2 se při teplotě max. 20 °C za míchání vnese do směsi 352 g směsné nitrační kyseliny a 503 g kyseliny sírové technické 100%. Po dokonalém rozpuštění se reakční směs míchá 12 h při teplotě 30 až 40 °C. Reakční směs se potom přilije do 2000 až 4000 ml studené vody. Vypadlý produkt se zfiltruje a promyje vodou do neutrální reakce. Zpracovává se dále ve formě vodné

pasty. Získá se cca 150 až 160 g látky (přepočteno na suchý produkt).

Příklad 4 - hydrolýza a redukce směsi nitrofenoxyantrachinonů

Směs nitrofenoxyantrachinonů, připravená dle př. 3, odpovídající 100 g suché látky, se rozmíchá v 2000 ml vody. Po rozmíchání se přidá 82 g 50% roztoku NaOH. Reakční suspenze se vyhřeje na 90 až 95 °C. Na této teplotě se udržuje 0,5 až 1 h. Potom se ochladí na cca 70 °C a přidá se 136 g Na₂S ve formě cca 15% roztoku. Reakční směs se znovu vyhřeje na 90 až 95 °C a na této teplotě se udržuje 1 h. Po této době je redukce nitroskupin skončena. Reakční suspenze se ochladí na cca 50 °C, zfiltruje a produkt se promyje vodou do neutrální reakce. Usuší se při teplotě cca 70 °C. Získá se cca 27 až 32 g produktu, který je směsí aminohydroxy- a diaminodihydroxyantrachinonů.

Příklad 5 - bromace směsi aminohydroxyantrachinonů

100 g směsi aminohydroxyantrachinonů připravené dle př. 4 se rozpustí v 930 g 100% technické kyseliny sírové v níž je předem rozpuštěno 37 g H₂BO₃. Po úplném rozpuštění se přidá 1 g NaNO₂ a 54,9 g bromu. Reakční směs se během 2 h vyhřeje na 60 °C a během dalších 2 h na 80 °C. Při 80 °C se reakční směs míchá 4 h. Po této době je reakce skončena. Reakční směs se ochladí na cca 35 °C, přidají se 4 g nitrobenzenu, 10 g dispergátoru Kartamolu SS (ve formě 30% látky) a za míchání se přelije do směsi 1000 g ledu a 6000 ml H₂O obsahující 13 g Kartamolu SS (30%). Nezreagovaný brom se zruší účinkem Na₂S₂O₅. Produkt se zfiltruje a promyje vodou do neutrální reakce. Získá se cca 800 g pasty s obsahem 120 až 140 g suché látky. Obsah bromu je 20 až 30 %.

Surové barvivo popsáním způsobem vyrobené se na perlovém mlýnu umele spolu s dispergátory tak, aby velikost částic odpovídala předepsaným hodnotám a provozní aplikaci při barvení polyesterové příze.

Obchodní typ se připravuje mísením tzv. základního typu s nuačními komponentami na obchodní typ Ostacetové černi, šedi a námořnické modři.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsoby výroby disperzních antrachinonových barviv, tvořených směsí bromovaných aminohydroxy, aminodihydroxy, diaminodihydroxy a diaminohydroxyantrachinonů, vhodných pro přípravu obchodních typů barviv např. Ostacetové námořnické modři, šedi, černi, z odpadních vod po izolaci antrachinonal-sulfonanu sodného, které obsahují směs sulfo a disulfokyselin antrachinonu, vyznačující se tím, že se tato směs v odpadních vodách obsažená, podrobí postupné chloraci, fenoxylaci, nitraci, hydrolýze, redukci a bromaci.