



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237942
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 B 56/34

(22) Přihlášeno 07 02 84

(21) [PV 850-84]

(40) Zveřejněno 16 01 85

(45) Vydáno 15 03 87

(75)

Autor vynálezu

DOBROVOLNÝ JAN ing., NĚMEC JAROSLAV ing., TUŽÁLEK JIŘÍ ing.,
KVAPILOVÁ LENKA, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy stilbenových azobarviv

1

Způsob přípravy stilbenových azobarviv ze 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny a aromatických aminolátek nebo amino-azolátek za přítomnosti redukujících cukrů tak, že se v průběhu kondenzace, popřípadě po ní, dávkuje do reakční směsi směs obsahující monosacharidy a oligosacharidy s úhrnnou koncentrací redukujících cukrů 30 až 800 g/l, vyjádřeno v glukózovém ekvivalentu na 1 mol použité 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny, přičemž redukce probíhá ve vodně alkalickém prostředí při pH nad 9.

Jde o využití směsi redukujících cukrů z potravinářských výrob jako redukčního činidla při přípravě uvedených azobarviv.

2

Vynález se týká způsobu přípravy stilbenových azobarviv vznikajících kondenzací 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny s aromatickými aminolátkami nebo aminoazolátkami.

Stilbenová azobarviva se připravují kondenzací 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny obvykle s aminoazolátkami, popřípadě s aromatickými aminolátkami. Jsou to substantivní barviva žlutých, oranžových až červených odstínů, jejichž struktura není přesně známá, poněvadž se jedná o složitější směsi azobarviv. Kondenzace se provádí ve vodně-alkalickém prostředí a v průběhu kondenzace nebo po ní se přidávají mírná redukční činidla, která mají vliv jak na strukturu, tak na odstín barviva. Jako redukovadla se používá přídavku krystalické glukózy, popsáno bylo i použití invertované sacharózy. Použití invertované sacharózy v chemickém průmyslu je limitováno tím, že se jedná o potravinu a cena krystalické glukózy je poměrně vysoká.

Nyní bylo nalezeno, že při výrobě stilbenových azobarviv lze s velmi dobrým výtěžkem a ekonomicky výhodně použít jako redukovadla různých směsí redukujících cukrů. Tyto lze získat buď jako odpad z některých potravinářských nebo chemických výrob, nebo je lze pro účely redukce připravit z přírodních materiálů obsahujících polysacharidy.

Způsob přípravy stilbenových azobarviv kondenzací 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny a aromatických aminolátek nebo aminoazolátek za přítomnosti redukujících cukrů spočívá podle vynálezu v tom, že se v průběhu kondenzace, popřípadě po kondenzaci, dává do reakční směsi směs monosacharidů a oligosacharidů s úhrnnou koncentrací redukujících cukrů 30 až 800 gramů/l, vyjádřeno v glukózovém ekvivalentu, na 1 mol použité 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny, přičemž redukce probíhá ve vodně alkalickém prostředí při pH 9.

Výhodu použití směsi redukujících cukrů podle vynálezu možno spatřovat jednak v jejich snadné dostupnosti a jednak v ekonomičtějším vedení procesu. Z použitelných odpadů chemických výrob lze jmenovat destilační zbytky z výroby pentaerythritolu, které obsahují směs pentos a hexos a pro průběh reakce nezávadný obsah pentaerythritolu a mravenčanu vápenatého, nebo odpad ze zpracování bukového dřeva na viskózu. Tento odpad obsahuje opět směs redukujících pentos a hexos a pro redukci nezávadná množství furfuralu, kyseliny octové, kyseliny mravenčí a ligninů. Podobně lze použít i zahuštěné lihovarské výpalky, což je zbytek po výrobě kvasného ethanolu z melasy.

Z odpadů potravinářských výrob lze výhodně použít jako redukčního činidla matečných filtrátů po krystalizaci glukózy

vyrobené kyselou hydrolýzou škrobu. Tyto filtráty obsahují jako hlavní složku glukózu a vedle toho i další redukující monosacharidy, jako levoglukosan, xylosu a arabinosu, dále redukující disacharidy jako maltosu, isomaltosu a celobiosu a menší množství oligosacharidů.

Podobně lze použít melasu, obsahující hlavně glukózu a sacharózu, přičemž redukční účinek melasy lze dále zvýšit invertováním přítomné sacharózy. Z dalších odpadů potravinářských výrob je možno použít zahuštěný, kapalný odpad po izolaci pektinu z ovoce, který obsahuje směs anorganických látek redukujících cukrů a popřípadě i další látky, například kyselinu citrónovou. Obdobně lze použít zahuštěné odpadní vody z výroby kvasnic.

Směs redukujících monosacharidů, disacharidů a dalších oligosacharidů lze též připravit kyselou nebo enzymatickou hydrolýzou škrobu nebo látek škrob obsahujících, jako jsou například různé druhy mouky, kde může být s výhodou mouka nevyhovující pro potravinářské nebo krmné účely. Kyselou hydrolýzou izolovaného škrobu, nebo škrobu obsaženého v mouce vzniká směs monosacharidů, disacharidů a dalších oligosacharidů, obsahující převážně glukózu, maltózu, izomaltózu, menší množství xylozy a arabinózy a další látky jako například glykozidy, vznikající za podmínek reakce rekombinací monosacharidů, nebo dehydratační a rozkladné produkty glukózy jako 5-hydroxymetylfurfural, kyselina levulová a kyselina mravenčí. Tyto vedlejší látky nejsou při redukci na závadu. Jestliže je škrob odbourán na redukující cukry enzymaticky amylázou, pak je výsledný roztok redukujících cukrů bohatší na glukózu. V případě, kdy je po redukci použit kyselý hydrolyzát mouky, je nutno po hydrolýze odstranit nejprve ze suspenze filtrací nerozpustné bílkoviny.

Redukční schopnost roztoků směsi redukujících cukrů je výhodně vyjádřit tzv. glukózovým ekvivalentem, který se stanoví běžným způsobem, například metodou Luff-Schoorleho.

Pokud nejsou roztoky redukujících cukrů dostatečně odolné proti etanolicému kvašení, je možno je při skladování konzervovat, například přídavkem pyrosiřičitanu draselného, siřičitanu sodného, kyseliny mravenčí, formaldehydu nebo biocidních prostředků, jako je bis(tributylcín)oxid.

Ze stilbenových azobarviv, při jejichž výrobě lze použít výše jmenované roztoky směsí redukujících cukrů, jsou to hlavně kondenzační produkty 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny s následujícími aminy nebo aminoazolátkami:

4-aminoazobenzen-4'-karboxylová kyselina
4-aminoazobenzen-4'-sulfonová kyselina
4-aminoazobenzen-3'-sulfonová kyselina

4-amino-2-metylazobenzen-4'-sulfonová kyselina
 4-amino-2-metyl-5-metoxiazobenzen-4'-sulfonová kyselina
 4-amino-3-metoxiazobenzen-3'-sulfonová kyselina
 4-amino-2,5-dimetylazobenzen-3'-sulfonová kyselina
 4-amino-2,5-dimetylazobenzen-4'-sulfonová kyselina
 4-amino-2,5-dimetyl-4'-metoxiazobenzen-3'-sulfonová kyselina
 4-amino-2-metyl-4',5-dimetoxiazobenzen-3'-sulfonová kyselina
 1-(4-sulfofenylazo)-4-aminonafthalen
 anilin
 4-aminofenol
 dehydrothio-p-toluidin

Kondenzace uvedených komponent probíhá při jejich zahřívání ve vodně alkalickém prostředí, přičemž roztok redukujících cukrů lze přidat buď během kondenzace, nebo častěji až po ní. Obvykle postačí 0,3 až 1,0 mol glukózového ekvivalentu, počítáno na 1 mol 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny. Po skončení redukce se rozpustnost sodné soli barviva sníží přidávkou chloridu sodného a po případném zneutralizování suspenze kyselinou chlorovodíkovou se barvivo izoluje filtrací. Takto připravená stilbenová azobarviva žlutých, oranžových a červených odstínů jsou vhodná zvláště pro barvení bavlny.

Následující příklady ilustrují postup podle vynálezu, uvedené díly značí díly hmotnostní u látek pevných a objemové u kapalin.

Příklad 1

88 dílů 4-amino-2-metyl-4',5-dimetoxiazobenzen-3'-sulfonové kyseliny se rozpustí ve formě sodné soli ve vodě, přidá se 97 dílů 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny, 103 dílů hydroxidu sodného 40% a směs se udržuje 20 h na teplotě 100 °C. Po ochlazení na 90 °C se přidá 60 dílů matečných filtrátů

z krystalizace glukózy, s obsahem redukujících cukrů, odpovídajícím 24 dílům glukózového ekvivalentu, a v zahřívání se pokračuje ještě 30 minut. Po přidání hydrogenuhlíčitanu sodného a chloridu sodného a po ochlazení se barvivo izoluje a usuší. Získá se 145 dílů barviva, které vybarvuje bavlnu v šarlatovém odstínu.

Příklad 2

103 dílů 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny se rozpustí ve vodě na disodnou sůl přidávkou hydroxidu sodného. K roztoku se přidá 58 dílů 4-aminobenzen-4'-karboxylové kyseliny, 114 dílů hydroxidu sodného 40% a roztok redukujících cukrů, získaných zahuštěním odpadů z výroby pektinu, s obsahem cukrů odpovídajícím 39 dílům glukózového ekvivalentu. Směs se pak zahřívá 5 h na 100 až 102 °C. Po skončení reakce se směs naředí vodou a při 90 °C se barvivo vysolí chloridem sodným. Po otupení alkality přidávkou kyseliny chlorovodíkové na pH = 7 až 8 se barvivo izoluje filtrací a filtrační koláč se usuší. Získá se 270 dílů oranžového substantivního azobarviva.

Příklad 3

75 dílů vody a 1,4 dílů kyseliny chlorovodíkové 36% se zahřeje k mírnému varu a během 1 h se vnese 48 dílů mouky. Suspenze se pak ještě 8 h zahřívá k mírnému varu. Po přidání filtrační přísady, kterou může být například dřevitá moučka, se odfiltrují nerozpustné bílkoviny a získá se filtrát s obsahem 24 dílů glukózového ekvivalentu. Tento roztok redukujících cukrů se přidá ke směsi získané kondenzací 143 dílů 4,4'-dinitro-2,2'-disulfonové kyseliny s 36 díly 4-amino-2-metyl-azobenzen-4,4'-dinitro-2,2'-disulfonové kyseliny v alkalickém prostředí. K doredukování směsi azobarviv dojde zahříváním na 60 až 65 °C po dobu 1 h, načež se barvivo obvyklým způsobem izoluje filtrací.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy stilbenových azobarviv kondenzací 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny a aromatických aminolátek nebo aminoazolátek za přítomnosti redukujících cukrů, vyznačený tím, že se v průběhu kondenzace, popřípadě po kondenzaci, dáv-

kuje do reakční směsi směs monosacharidů a oligosacharidů s úhrnnou koncentrací redukujících cukrů 30 až 800 g/l, vyjádřeno v glukózovém ekvivalentu, na 1 mol použité 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonové kyseliny, přičemž redukce probíhá při pH nad 9.