



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218658

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 09 B 67/48
C 09 B 29/08

(22) Přihlášeno 30 11 79
(21) (PV 8258-79)

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 15 04 85

(75)

Autor vynálezu

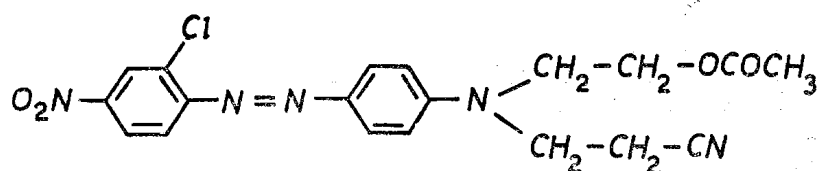
SIMANDL JAROSLAV ing., LORENC JOSEF, PARDUBICE,
KROTIK FRANTIŠEK, KOVÁŘÍK VLADIMÍR, ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy stabilní krystalové modifikace barviva

1

2

Vynález se týká způsobu přípravy stabilní krystalové modifikace červeného disperzního barviva vzorce:



/3[p-(2-chlor-4-nitrofenyl-azo)-N-(2-acetoxyethyl)anilino]-propionitril/.

Barvivo se připravuje známým způsobem [Čs. pat. 126 075] kopulací diazotovaného 2-chlor-4-nitro-anilinu s N-β-acetoxyethyl-N-β-kyanethyl-anilinem. U tohoto barviva na základě difraktogramů a DSC-termogramů byly identifikovány 4 krystalové modifikace v závislosti na způsobu přípravy.

Při kopulaci se barvivo vylučuje převážně v jemné krystalické formě cihlového zabarvení.

Tato krystalová modifikace je nejméně stabilní; přechází částečně už za chladu po delší době, rychleji za vyšších teplot v modifikaci stabilnější. Dle DSC má teplotu tání 98 °C, tavenina však ihned rekrystaluje ve stabilní modifikaci s teplotou tání 123,5 stupňů Celsia. Zahřívá-li se zfiltrovaná nestabilní pasta ve vodné suspenzi, nebo zahřívá-li se přímo suspenze barviva po ko-

pulaci po otupení silné kyseliny z diazotace alkáliemi, rekrystaluje barvivo snadno při 60 až 70 °C převážně ve fialové jehličky metastabilní modifikace s difraktogramem IV. typu.

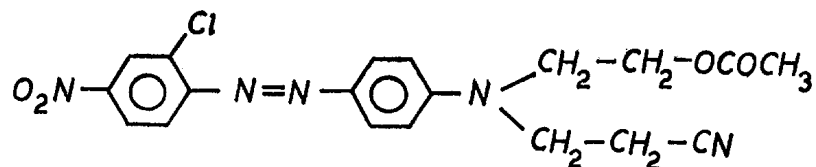
Jak modifikace III, tak modifikace IV, nejsou z koloristického hlediska výhodné, neboť jejich disperze v barvicí lázni při teplotách kolem 100 °C rekrystalují v nejstabilnější červenou modifikaci I. typu, což je doprovázeno zhrubnutím disperze. To má nepříznivé důsledky na stálosti a egalitu vybarvení. Metastabilní jasně červená modifikace s difraktogramem II. typu má menší význam, protože se v ní barvivo při syntéze vylučuje dosti zřídka. Avšak i tato modifikace přechází při teplotách kolem 100 stupňů Celsia ve stabilní I. modifikaci. Z uvedeného vyplývá, že z koloristického hlediska je nejvhodnější krystalová modifikace I. typu, která v oblasti hlavního nataho-

vání barviva (90 až 110 °C) při VT-barvení polyesteru poskytuje nejstabilnější disperze.

Bylo zjištěno, že disperzní červené barvivo složení uvedeného nahoře se získá reprodukovatelně ve stabilní krystalové modifi-

kaci I. typu, provádí-li se vylučování za očkování jemně dispergovaným barvivem této modifikace.

Způsob přípravy stabilní krystalové modifikace barviva vzorce:



kopulací diazotovaného 2-chlor-4-nitroanilinu s N-β-acetoxyethyl-N-β-kyananilinem, filtrací barviva po kopulaci, suspendováním ve vodě, popřípadě za přídavku povrchově aktivní látky a za úpravy hodnoty pH reakční směsi alkáliemi na 4 až 7 a zahřátím směsi na teplotu 60 až 100 °C spočívá podle vynálezu v tom, že se ke komponentám kopulace případně do vytvořené suspenze přidává 0,05 až 10 % disperze barviva v jeho stabilní krystalové modifikaci o velikosti částic menší než 5 μm.

Příprava se provádí buď tak, že se barvivo vyloučené v nestabilní III. modifikaci suspenduje v 5 až 50 dílech vody, přidá nukleační disperze barviva ve stabilní I. modifikaci v množství 0,05 až 10 %, počítáno jako barvivo 100procentní, na barvivo upravované a směs se zahřívá na 50 až 100 stupňů Celsia, čímž nastane rekrystalizace ve stabilní I. modifikaci.

Výhodnější je provést očkování nukleační disperze přímo při kopulaci tím, že se tato disperze přidá v množství 0,05 až 10 % buď do roztoku diazotovaného 2-chlor-4-nitroanilinu, nebo do roztoku hydrochloridu N-acetoxyethyl-N-kyanethyl-anilinu nebo do obou před kopulací.

Nukleační disperze se přidává známým způsobem, například mletím barviva stabilní I. modifikace s minimálně 10 % ligninsulfonanových, či jiných dispergátorů, případně se použije ekvivalentního množství finálního kapalného či práškového disperzního barviva stabilní I. modifikace.

Barvivo se při nukleované kopulaci vyloučí ve velmi jemné formě stabilní I. modifikace, která pomalu filtruje a obtížně se promývá. Navíc jako všechna poloamorfní barviva se obtížně disperguje a jeho disperze při barvení dosti snadno aglomeruje.

Proto je výhodné převést toto barvivo termickou úpravou ve vhodnější krystalickou formu. Provádí se to tím, že buď barvivo zfiltrované po kopulaci se suspenduje v 5 až 50 dílech vody a suspenze se zahřívá na 70 až 100 °C. Nebo lze opět zahřívát na 70 až 100 °C přímo suspenzi barviva vyloučeného při kopulaci, přičemž za účelem snížení hydrolýzy se doporučuje otupit alkáliemi zbytek kyseliny solné z diazotace.

V případě nukleované kopulace nedochází k rekrystalizaci nestabilní modifikace ve stabilní, nýbrž k nárůstu krystalů stejné modifikace, který probíhá pomaleji. Při obou způsobech termických úprav je výhodné použít 0,5 až 10 % solubilizačních povrchově aktivních látek, které jednak solubilizují nekopulující vedlejší látky obsažené v technické kopulační komponentě (například N-acetoxyethylacetanilid), jednak zvýšením rozpustnosti barviva urychlují jeho krystalizaci a případně modifikují jeho krystalickou formu a tím příznivě ovlivňují dispergovatelnost.

Solubilizační povrchově aktivní látky se s výhodou přidávají společně s nukleační disperzí před kopulací nebo před vyhříváním suspenze nebo v případě dvojí filtrace v obou stadiích, tj. před kopulací i před zahříváním suspenze, přičemž v obou stadiích mohou být různé.

Jako povrchově aktivní látky se solubilizačním účinkem možno použít:

a) známých anionických dispergátorů ligninsulfonanových nebo syntetických, fenolsulfonanových, jako je například kondenzát m-kresolu a Schäfferovy kyseliny se sířičitanem sodným a formaldehydem

b) neinogenních tenzidů ethylenoxidového typu, složení $R-(OC_2H_4)_n-OH$, kde $R =$ alkyl-, alkylfenyl- o délce alkylového řetězce C_{4-20} , $n = 4 - 30$

c) anionaktivních tenzidů sulfonanového typu složení $R-SO_3H$, kde R je alkyl, alkylfenyl- o délce alkylového řetězce C_{4-20} , $n = 4 - 30$

Následující příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

Příklad 1

8,65 g (0,05 mol) 2-chlor-4-nitroanilinu se diazotuje za přítomnosti 0,15 mol kyseliny solné koncentrované a 30 g ledu, 0,05 mol 2,5 N dusitanu sodného. Roztok diazoniové

soli se zředí 1,5 l vody, přidá se 0,5 g kyseliny dodecylbenzensulfonové rozpuštěné v 10 ml vody a do roztoku se při 0 °C vkape roztok kopulační komponenty připravený rozpuštěním 22,5 g technického 52% N-β-acetoxyethyl-N-β-kyanethylanilinu rozpuštěného ve směsi 10 g ledu a 5 ml kyseliny solné koncentrované. Po skončené kopulaci se červené barvivo nestabilní III. modifikace odsaje. Odsátá pasta se rozmíchá ve 200 ml vody, přidá nukleační disperze odpovídající 0,1 g čistého barviva stabilní I. modifikace dispergované 20 % ligninsulfonového dispergátoru mletím. Suspenze se za míchání během půl hodiny zahřeje na 80 °C a při této teplotě míchá další půl hodinu. Nato se za horka zfiltruje a promyje vodou. Získá se 45 g 40% pasty barviva ve formě červených plochých jehliček dle difraktogramu I. modifikace. Dispergace do finální formy se provádí známým způsobem mletím s kombinací ligninsulfonanu a polykondenzace kresol-Schäfferova kyselina—siřičitan sodný—formaldehyd. Získá se barvivo s dobrou stabilitou disperze při VT-barvení polyesteru. Provádí-li se zahřívání suspenze surového barviva bez nukleační přísady, rekrystaluje nestabilní III. modifikace ve fialové jemné jehličky metastabilní IV. modifikace se sníženou stabilitou disperze při barvení.

Příklad 2

Diazotace 2-chlor-4-nitro-anilinu se provádí stejně jako v příkladu 1. K roztoku diazoniové soli před kopulací se přidá 0,4 g neinogenního tenzidu (adukt oleylalkoholu s 20 mol ethylenoxidu) s nukleační disperzí odpovídající 0,1 g barviva I. modifikace a kopuluje se stejně jako v předchozím případě roztokem kopulační komponenty. Po skončení kopulace se zbytek kyseliny solné otupí 8 g hydroxidu sodného

na pH 4,8 a suspenze surového barviva dle difraktogramu I. modifikace se zahřívá 1 hodinu na 80 °C. Filtrací a promytím se získá 45 g 41,5% pasty stejných vlastností jako podle příkladu 1.

Příklad 3

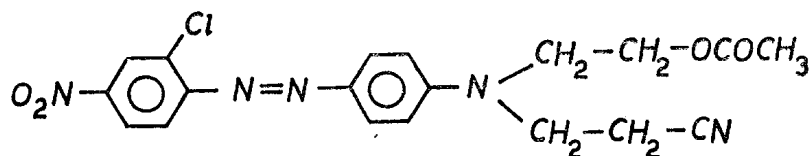
Diazotace 2-chlor-4-nitroanilinu se provádí stejně jako v předchozích příkladech; roztok diazoniové soli je však vkapáván do roztoku kopulační komponenty. Ta se připraví rozpuštěním 19,3 g 60% N-acetoxyethyl-N-kyanethyl-anilinu v 10 g ledu a 5 ml kyseliny solné koncentrované. Roztok se zředí 800 ml ledové vody, přidá 0,6 g polykondenzátu m-kresol-Schäfferova kyselina—siřičitan sodný—formaldehyd, jako nukleační přísada práškové finální disperzní barvivo odpovídající 0,2 g čisté stabilní I. modifikace a za míchání při 0 °C se během 5 minut vnáší roztok diazoniové soli. Po skončení kopulace se stejně jako v příkladu 2 acidita otupí 8 g hydroxidu sodného a suspenze se zahřívá jednu hodinu na 80 °C. Filtrací se získá 21 g 48% pasty I. modifikace.

Příklad 4

Diazotace se provádí stejně jako v příkladu 1 až 3. K roztoku diazoniové soli se před kopulací přidá 0,5 g dodecylbenzensulfonanu sodného a nukleační disperze z 0,1 g barviva v I. modifikaci. Surové barvivo z kopulace se zfiltruje a termická úprava se provádí 1 hodinu zahříváním na 80 °C suspenze odsáté pasty ve 100 ml vody, v níž je rozpuštěno 0,3 g polykondenzátu m-kresol-Schäfferova kyselina—siřičitan sodný—formaldehyd. Získá se 90 % barviva v I. modifikaci ve formě plochých červených jehliček s vlastnostmi jako v předchozích příkladech.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy stabilní krystalové modifikace barviva vzorce:



kopulací diazotovaného 2-chlor-4-nitroanilinu s N-β-acetoxyethyl-N-β-kyanethylanilinem, filtrací barviva po kopulaci, suspendováním ve vodě, případně za přidavku povrchově aktivní látky a za úpravy hodnoty pH reakční směsi alkáliemi na 4 až 7 a

zahřátím směsi na teplotu 60 až 100 °C vyznačený tím, že se ke komponentám kopulace, popřípadě do vytvořené suspenze přidává 0,05 až 10 % stabilní krystalové modifikace připravovaného barviva o velikosti částic menší než 5 μm ve formě disperze.