



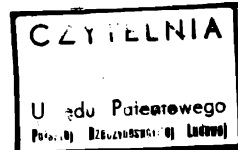
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.02.76 (P. 187052)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.09.77

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1979



Int. Cl.² C07C 87/58
C07C 85/16

Twórcy wynalazku: Jerzy Gniłka, Jan Stasiak, Kazimierz Zieliński

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników, Zgierz (Polska)

**Sposób stabilizowania o-, m- i p-fenylenodwuamin
w procesie destylacji**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób stabilizowania o-, m- i p-fenylenodwuamin w procesie destylacji pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem.

Jako znane stabilizatory amin aromatycznych są stosowane aromatyczne merkaptany lub ich sole cynkowe, bądź sole metali alkalicznych i cynku podstawionych przy atomie azotu kwasów dwutiokarbaminowych, jak np.: sól sodowa kwasu dwumetylodwutiokarbaminowego, sól dwusodowa kwasu etylenobis-dwutiokarbaminowego, sól cynkowa kwasu pięciometylenodwutiokarbaminowego. Omówione związki stabilizujące aminy aromatyczne nie znajdują jednak zastosowania do stabilizacji fenylenodwuamin ze względu na swe silnie utleniające działanie. Również takie związki, jak dwusiarczki węgla oraz produkty reakcji siarczku fosforu ze związkami fenolowymi, których próbowano używać do stabilizowania amin aromatycznych, nie są przydatne do tego celu ze względu na możliwość wydzielania się toksycznego i wybuchowego siarkowodoru, powodującego także korozję aparatury.

Znany sposób stabilizowania o-, m- i p-fenylenodwuamin oraz m-toluilenodwuaminy przed rozkładem następującym w procesach ogrzewania oraz działaniem światła i powietrza polega na dodawaniu 0,01—3,5% wagowych siarki w stosunku do ilości aminy, przy czym siarkę rozpuszcza się w wyżej wymienionych fenylenodwuaminach, podgrze-

2

wając całość do temperatury wrzenia omawianych fenylenodwuamin. Sposobem tym nie można stabilizować o-, m- i p-fenylenodwuaminy w procesie destylacji, ponieważ w temperaturze wrzenia tych amin siarka reaguje z aminą, powodując ich częściową polimeryzację i znaczne zsmolenie.

Znane są też sposoby stabilizowania fenylenodwuamin, ale jedynie celem ich zabezpieczenia przed rozkładem w czasie przechowywania, polegające na wypełnieniu pojemników zawierających omawiane aminy gazem obojętnym, np. azotem.

Również jako stabilizatory fenylenodwuamin, tak w czasie procesów ich oczyszczania, jak i przechowywania stosuje się produkty kondensacji o-, m- i p-fenylenodwuaminy z tiomocznikiem lub jego pochodnymi, przy czym wyżej wymienione produkty kondensacji otrzymuje się na drodze długotrwałego wygrzewania omawianych związków w temperaturze 100—155°C w atmosferze azotu. W przypadkach gdy wymienione wyżej stabilizatory dodaje się celem zabezpieczenia fenylenodwuamin przed rozkładem, koniecznym jest ich rozpuszczenie w fenylenodwuaminach przez wygrzewanie całości w temperaturze topnienia aminy poddawanej stabilizowaniu.

Sposobem według wynalazku dodaje się do technicznej o-, m- lub p-fenylenodwuaminy, przeznaczonej do destylacji pod normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem, 0,5—3% wagowych kwaśnego siarczku sodowego w stosunku do ilości użytej do

destylacji aminy i prowadzi proces destylacji znany sposobem. Otrzymuje się o-, m- i p-fenylenodwuaminę o wysokim stopniu czystości, odporną na przechowywanie. Prowadząc proces destylacji przy niskich ciśnieniach, najkorzystniej pod ciśnieniem poniżej 10 mm Hg, uzyskuje się wydajności rzędu 94–96%, przy czym w aparacie pozostają śladowe ilości produktów zesmolenia, podczas gdy destylacja pod ciśnieniem 50–70 mm Hg prowadzi do wydajności przedestylowanej aminy w granicach 92–94%, obok niewielkich ilości produktów zesmolenia pozostałych w aparacie destylacyjnym. Proces destylacji omawianym sposobem można prowadzić także pod normalnym ciśnieniem — wydajność destylacji wynosi w tym przypadku około 90%. Używanie do destylacji kwaśnego siarczku sodowego w ilościach większych, niż 3% wagowe w stosunku do ilości użytej aminy nie powoduje już poprawy wyników destylacji.

Sposób według wynalazku, polegający na stabilizowaniu dwuamin w trakcie destylacji, nieorganicznym związkiem siarki, jakim jest kwaśny siarczek sodu, pozwala na otrzymywanie zanieczyszczonych po destylacji o-, m- lub p-fenylenodwuamin w postaci płynnej. Dotychczas — przy stosowaniu jako stabilizatorów organicznych związków siarki lub siarki pierwiastkowej — otrzymywano pozostałość podestylacyjną w postaci zestalonej, trudną do usunięcia i utrudniającą uciąganie procesów oczyszczania fenylenodwuamin.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Do 285 części 70% p-fenylenodwuaminy dodaje się 5 części 20% wodnego roztworu kwaśnego siarczku sodowego i oddestylowuje pod normalnym ciśnieniem wodę, aż do osiągnięcia temperatury masy = 170°. Po ochłodzeniu masy w destylatorze do 100° do układu destylacyjnego podłącza się próżnię, obniża ciśnienie do 7–10 mm Hg i oddestylowuje przedgon do temperatury 115°, po czym po zmianie odbieralnika zbiera się właściwą frakcję w temperaturze 115–125°. Otrzymuje się p-fenylenodwuaminę o temperaturze topnienia 141–142°. Wydajność procesu destylacji wynosi 96%.

Przykład II. Do 285 części 70% p-fenylenodwuaminy dodaje się 5 części 20% wodnego roztworu kwaśnego siarczku sodowego i oddestylowuje pod normalnym ciśnieniem wodę, aż do osiągnięcia temperatury masy = 170°. Do układu destylacyjnego podłącza się następnie próżnię, obniża ciśnienie do około 70 mm Hg i oddestylowuje przedgon do temperatury 190°, po czym po zmianie odbieralnika zbiera się właściwą frakcję w temperaturze 190–200°. Otrzymuje się p-fenylenodwuaminę o temperaturze topnienia 140–141°. Wydajność procesu destylacji wynosi 93%.

Przykład III. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, przy czym dodaje się do destylacji 10 części 20% wodnego roztworu kwaśnego siarczku sodowego i destylację prowadzi się pod normalnym ciśnieniem. Właściwą frakcję de-

stylatu odbiera się w temperaturze 260–270°. Otrzymuje się p-fenylenodwuaminę o temperaturze topnienia 138–140°. Wydajność procesu destylacji wynosi 91%.

Przykład IV. Do 666 części 60% m-fenylenodwuaminy dodaje się 10 części 20% wodnego roztworu kwaśnego siarczku sodowego i po wymieszaniu oddestylowuje pod normalnym ciśnieniem wodę, aż do osiągnięcia temperatury masy = 120°. Do układu destylacyjnego podłącza się następnie próżnię, obniża ciśnienie do około 3–5 mm Hg i oddestylowuje przedgon do temperatury 126°, po czym po zmianie odbieralnika zbiera się właściwą frakcję w temperaturze 127–132°. Otrzymuje się m-fenylenodwuaminę o temperaturze topnienia 62–63°. Wydajność procesu destylacji wynosi 96%.

Przykład V. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie IV, przy czym destylację prowadzi się przy ciśnieniu rzędu 60 mm Hg. Właściwą frakcję destylatu odbiera się w temperaturze 200–215°. Otrzymuje się m-fenylenodwuaminę o temperaturze topnienia 61–62°. Wydajność procesu destylacji wynosi 94%.

Przykład VI. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie IV, przy czym dodaje się do destylacji 120 części 10% wodnego roztworu kwaśnego siarczku sodowego i destylację prowadzi się pod normalnym ciśnieniem. Właściwą frakcję destylatu odbiera się w temperaturze 285–295°. Otrzymuje się m-fenylenodwuaminę o temperaturze topnienia 60–62°. Wydajność procesu destylacji wynosi 88%.

Przykład VII. Do 600 części 50% o-fenylenodwuaminy dodaje się 15 części 10% wodnego roztworu kwaśnego siarczku sodowego i po wymieszaniu oddestylowuje się pod normalnym ciśnieniem wodę, aż do osiągnięcia temperatury masy = 110°. Do układu destylacyjnego podłącza się następnie próżnię, obniża ciśnienie do około 20 mm Hg i oddestylowuje przedgon do temperatury 120°, po czym po zmianie odbieralnika zbiera się właściwą frakcję w temperaturze 120–130°. Otrzymuje się o-fenylenodwuaminę o temperaturze topnienia 102–104°. Wydajność procesu destylacji wynosi 95%.

Przykład VIII. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie VII, przy czym destylację prowadzi się przy ciśnieniu rzędu 60 mm Hg. Właściwą frakcję destylatu odbiera się w temperaturze 170–180°. Otrzymuje się o-fenylenodwuaminę o temperaturze topnienia 101–103°. Wydajność procesu destylacji wynosi 92%.

Przykład IX. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie VII, przy czym dodaje się do destylacji 30 części 10% wodnego roztworu kwaśnego siarczku sodowego i destylację prowadzi pod normalnym ciśnieniem. Właściwą frakcję destylatu odbiera się w temperaturze 250–260°. Otrzymuje się o-fenylenodwuaminę o temperaturze topnienia 100–103°. Wydajność procesu destylacji wynosi 89%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób stabilizowania o-, m- i p-fenylenodwu-
amin związkami siarki w procesie destylacji pod

normalnym lub zmniejszonym ciśnieniem, **znamien-**
ny tym, że destylację prowadzi się w obecności
0,5—3% wagowych kwaśnego siarczku sodowego
w stosunku do ilości użytej aminy.