



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 05.XII.1962 (P 100 230)

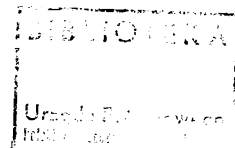
Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.XI.1964

Kl. 22 ^{a, 7/00} ~~7/01~~

MKP C 09 b ^{7/00}

UKD



Współtwórcy wynalazku: inż. Jerzy Gąsior, inż. Jan Zimnicki,
inż. Leon Jajte

Właściciel patentu: Zakłady Przemysłu Barwników „Boruta”, Zgierz
(Polska)

Sposób wytwarzania symetrycznego barwnika tioindygoidowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania symetrycznego barwnika tioindygoidowego.

Znany jest sposób wytwarzania symetrycznych barwników tioindygoidowych przez cyklizację kwasów tioglikolowych do tioindoksyli, które się następnie utlenia.

Barwniki wytwarzane tym sposobem charakteryzują się dobrymi właściwościami barwiącymi, a mianowicie łatwo kadziują się, a ich wybarwienia wykazują nieznaczne odchylenie od ustalonych barwników wzorcowych. Jako surowiec wyjściowy do ich wytwarzania stosuje się zwykle wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, przy czym do produktu końcowego dochodzi się na drodze całego szeregu reakcji pośrednich, na przykład przez sulfonowanie naftalenu do kwasu 2-naftalenosulfonowego którego sól sodową stapia się z pięciochlorkiem fosforowym, a otrzymany 2-naftalenosulfochlorek poddaje się redukcji pyłem cynkowym do 2-tionaftolu. Otrzymany 2-tionaftol kondensuje się z kwasem monochlorooctowym i otrzymuje kwas 2-naftalenotioglikolowy, który poddaje się cyklizacji do 1,2-oksytionaftalenu, i utlenia następnie np. za pomocą wielosiarczku sodowego lub podchlorynu sodowego, do barwnika tioindygoidowego.

Wpływa to niekorzystnie na wydajność produktu końcowego i koszt jego wytwarzania.

Znane jest również wytwarzanie barwników tioindygoidowych, które polega na stapianiu metylo-

2

ketonów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z siarką elementarną w temperaturze około 230-260°C przy użyciu nadmiaru wyjściowego ketonu, który stanowi środowisko reakcji, przy czym następuje siarkowanie metyloketonu z jednoczesną jego cyklizacją do symetrycznego barwnika tioindygoidowego. Znany jest również sposób wytwarzania tych barwników przez siarkowanie metyloketonów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych za pomocą chlorku siarki w środowisku obojętnych rozpuszczalników organicznych, np. nitrobenzenu, o-dwuchlorobenzenu lub ligroiny, w temperaturze podwyższonej do 140-200°C.

Wspomniane wyżej metody nie znalazły jednak zastosowania przemysłowego z tego względu, że wytwarzane według nich barwniki tioindygoidowe trudno ulegają kadziowaniu z przyczyn dotychczas nieustalonych.

Siarkowanie metyloketonów prowadzono również w środowisku alkoholu o temperaturze wrzenia powyżej 115°C za pomocą wielosiarczków sodowych, a więc w środowisku silnie zasadowym. Metoda ta wykazuje jednak poważne wady, ponieważ tworzące się podczas reakcji alkoholany metali potasowcowych działają destrukcyjnie na ketony. Ponadto czas trwania reakcji jest długi (do 24 godzin), co również sprzyja tworzeniu się produktów ubocznych. W związku z tym produkt końcowy nie zawsze odznacza się tymi samymi właściwościami farbiarskimi.

Stwierdzono, że powyższe wady można usunąć, jeżeli siarkowanie prowadzi się w obecności siarki elementarnej w rozpuszczalniku organicznym przy użyciu jako katalizatora azotynu potasowcowego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że metyloketon wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych traktuje się w roztworze alkoholu alifatycznego lub innego niealkoholowego rozpuszczalnika organicznego, np. chlorobenzenu, nitrobenzanu, zawierającego dodatek alkoholu alifatycznego, siarką elementarną w obecności azotynu potasowcowego, jako katalizatora, w temperaturze wrzenia, użytego alkoholu lub mieszaniny rozpuszczalników, po czym otrzymany barwnik w postaci enolowej, po usunięciu rozpuszczalników i nieprzereagowanej siarki, poddaje się utlenieniu, np. tlenem powietrza, podchlorynem sodowym lub wielosiarczkiem sodowym.

Na 1 część wagową, metyloketonu bierze się 8—20 części wagowych rozpuszczalnika, 0,3—0,6 części wagowych azotynu sodowego i 0,6—3,0 części wagowych siarki elementarnej w stosunku do wagi metyloketonu.

Jest rzeczą zrozumiałą, że temperatura wrzenia użytego alkoholu alifatycznego i(lub) mieszaniny rozpuszczalników wpływa na prędkość przebiegu reakcji. Na przykład przy zastosowaniu jako rozpuszczalnika, alkoholu butylowego, wrzącego w temperaturze 118°C, proces przebiega w ciągu około 2 godzin, przy zastosowaniu zaś alkoholu etylowego, wrzącego w temperaturze 78,3°C, czas reakcji przedłuża się do 16 godzin.

Wytwarzane sposobem według wynalazku symetryczne barwniki tioindygoidowe wykazują dobre właściwości barwiące, przy czym proces przebiega z bardzo dużą wydajnością, sięgającą ponad 90% wydajności teoretycznej w znacznie krótszym czasie i jest ekonomiczny.

Przykład I. 34 kg α -naftylometyloketonu rozpuszcza się w 320 kg butanolu, po czym do otrzy-

manego roztworu dodaje się 32 kg siarki elementarnej oraz 14 kg azotynu sodowego. Masę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Po upływie tego czasu do masy reakcyjnej wprowadza się 300 kg 20%-owego ługu sodowego, a następnie oddestylowuje rozpuszczalnik z parą wodną. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika odsąca się barwnik wytworzony w postaci enolowej i następnie utlenia się podchlorynem sodowym znanymi metodami. Otrzymuje się 36 kg barwnika zwanego Brunatem Helantrenowym RRD, przy czym każdorazowo otrzymuje się barwnik wykazujący identyczne efekty barwne i łatwo ulegający kadziowaniu.

Przykład II. 34 kg α -naftylometyloketonu rozpuszcza się w 300 kg chlorobenzenu i 20 kg alkoholu butylowego, po czym do otrzymanego roztworu dodaje się 32 kg siarki elementarnej oraz 14 kg azotynu sodowego. Dalszy przebieg procesu przeprowadza się według przykładu I. Otrzymuje się ten sam barwnik jak w przykładzie I, z taką samą wydajnością i o tych samych właściwościach farbiarskich.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania symetrycznego barwnika tioindygoidowego z metyloketonu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przez jego siarkowanie elementarną siarką, jednoczesną cyklizację i następnie utlenienie do symetrycznego barwnika tioindygoidowego, znamienny tym, że siarkowanie prowadzi się w środowisku alkoholu alifatycznego lub innego niealkoholowego rozpuszczalnika organicznego, np. chlorobenzenu lub nitrobenzanu, zawierającego dodatek alkoholu alifatycznego w obecności jako katalizatora azotynu potasowcowego, w ilości 0,3—0,6 części wagowych w stosunku do wagi użytego metyloketonu, w temperaturze wrzenia zastosowanego alkoholu lub mieszaniny wymienionych rozpuszczalników.