



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103102712 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201310026552. 5

CN 101967306 A, 2011. 02. 09, 全文.

(22) 申请日 2013. 01. 24

US 2001041793 A1, 2001. 11. 15, 全文.

(73) 专利权人 嘉兴科隆化工有限公司

JP 2000273344 A, 2000. 10. 03, 全文.

地址 314004 浙江省嘉兴市南湖区大桥镇明
新路

韩长日, 宋小平. 颜料制造与色料应用技术.
《颜料制造与色料应用技术》. 北京: 科学技术
文献出版社, 2001, 90-91.

(72) 发明人 杨宗泽 陈奇文 李红霞 贺小波
施国英

审查员 刘鑫

(74) 专利代理机构 杭州浙科专利事务所(普通
合伙) 33213

代理人 吴秉中

(51) Int. Cl.

C09B 67/20 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 7309389 B2, 2007. 12. 18, 全文.

CN 101962496 A, 2011. 02. 02, 全文.

US 2007215008 A1, 2007. 09. 20, 全文.

CN 101864194 A, 2010. 10. 20, 全文.

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种颜料黄 81 的工业化生产方法

(57) 摘要

一种颜料黄 81 的工业化生产方法, 属于精细化工合成技术领域, 它由 2, 2', 5, 5' - 四氯联苯胺盐酸盐与 2, 4- 二甲基 -N- 乙酰乙酰苯胺等原料经打浆、重氮化、偶合反应, 反应结束后搅拌 1-4 小时, 再将该反应液升温至 80 ~ 100℃, 保温反应 30 分钟, 再降至室温, 过滤, 70 ~ 100℃下烘干, 得到颜料黄 81。本发明通过采用上述技术, 其反应条件温和, 对设备要求低, 反应时间短, 得到的产物颜料黄 81 收率高, 达到 90% 以上, 而且其性能好, 其耐酸性达 4 级以上、耐碱性 4 级以上、耐候性 6 级以上、耐热 200℃ 以上, 因此可以将本发明的颜料黄 81 应用到性能要求更高的塑胶和高档涂料中。

1. 一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于包括如下步骤:

1) 打浆成盐反应:将 2, 2', 5, 5' - 四氯联苯胺盐酸盐、水、冰块与活性吸附剂加入反应釜中,打浆 1-3 小时,进行高速分散,得到分散液,所述的活性吸附剂为高岭土、蒙脱土、硅藻土、沸石中的任意一种,其加入量与 2, 2', 5, 5' - 四氯联苯胺盐酸盐的质量比为 20 ~ 50 : 100 ;

2) 重氮化反应:酸性条件下,在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 温度下向步骤 1) 得到的分散液中加入亚硝酸钠水溶液,快速搅拌进行重氮化反应后得到重氮化溶液;

3) 将 2, 4- 二甲基 -N- 乙酰乙酰苯胺加入偶合反应釜中,搅拌下加入稀碱液至 2, 4- 二甲基 -N- 乙酰乙酰苯胺完全溶解,再向该偶合反应釜中加入有机胺表面活性剂及两性表面活性剂,进行低温酸析;

4) 偶合反应:在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 下,将步骤 2) 得到的重氮化溶液加入步骤 3) 的偶合反应釜中进行偶合反应,反应结束后搅拌 1-4 小时,再将该反应液升温至 $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$,保温反应 30 分钟,再降至室温,过滤, $70 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 下烘干,得到颜料黄 81。

2. 根据权利要求 1 所述的一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于步骤 2) 中用含量 30% 的盐酸提供酸性条件,所用的盐酸与 2, 2', 5, 5' - 四氯联苯胺盐酸盐的质量比为 200 ~ 400:100。

3. 根据权利要求 1 所述的一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于步骤 2) 中亚硝酸钠溶液的浓度为 40%,所用的亚硝酸钠与 2, 2', 5, 5' - 四氯联苯胺盐酸盐的质量比为 110 ~ 150:100。

4. 根据权利要求 1 所述的一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于所述的 2, 2', 5, 5' - 四氯联苯胺盐酸盐与 2, 4- 二甲基 -N- 乙酰乙酰苯胺的投料质量比为 100 : 130 ~ 150。

5. 根据权利要求 1 所述的一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于步骤 3) 低温酸析温度为 $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于步骤 2) 重氮化反应的反应器上设有高速搅拌装置,重氮化搅拌速度为 120 ~ 600 转 / 分。

7. 根据权利要求 1 所述的一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于步骤 3) 酸析至 pH 值为 5.0 ~ 6.0。

一种颜料黄 81 的工业化生产方法

技术领域

[0001] 本发明属于精细化工合成技术领域,具体涉及一种以 2,2',5,5'-四氯联苯胺盐酸盐为原料,加入活性吸附剂分散后,经重氮化反应等反应合成的颜料黄 81 工业化生产方法。

背景技术

[0002] 2,2',5,5'-四氯联苯胺盐酸盐是一种重要的有机颜料中间体。其作为重氮组分合成的 C. I. P. Y. 81 (颜料黄 81) 色粉呈柠檬黄色,色泽鲜艳,着色力高,是一种高档的有机颜料。

[0003] 2,2',5,5'-四氯联苯胺盐酸盐氨基的邻、对位有吸电子基团(氯基),有助于加强 C. I. P. Y. 81 氢键的形成,因此 C. I. P. Y. 81 的耐热性、耐光性等应用性能俱佳,在工业涂料、油墨和塑料橡胶等方面有广泛的应用。

[0004] 将 2,2',5,5'-四氯联苯胺盐酸盐(简称 TCB)、水,在低温下与盐酸打浆分散,没有加入合适的活性吸附剂,分散效果不佳,加入亚硝酸钠水溶液进行长时间的重氮化反应,过量亚硝酸用氨基磺酸除去,得到的重氮液颜色深,杂质多。此种重氮化方法得到的重氮液通过与 2,4-二甲基-N-乙酰乙酰苯胺(简称 AAMX)偶合得到的颜料产率低,色光较暗,耐热性、耐光性等应用性能均较差,应用范围窄,合成成本较高。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的上述问题,本发明的目的在于提供以 2,2',5,5'-四氯联苯胺盐酸盐为原料,加入活性吸附剂和冰块,经高速搅拌分散后,经重氮化反应等反应合成的颜料黄 81 工业化生产方法。

[0006] 所述的一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于包括如下步骤:

[0007] 1) 打浆成盐反应:将 2,2',5,5'-四氯联苯胺盐酸盐、水、冰块与活性吸附剂加入反应釜中,打浆 1-3 小时,进行高速分散,得到分散液;

[0008] 2) 重氮化反应:酸性条件下,在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 温度下向步骤 1) 得到的分散液中加入亚硝酸钠水溶液,快速搅拌进行重氮化反应后得到重氮化溶液;

[0009] 3) 将 2,4-二甲基-N-乙酰乙酰苯胺加入偶合反应釜中,搅拌下加入稀碱液至 2,4-二甲基-N-乙酰乙酰苯胺完全溶解,再向该偶合反应釜中加入有机胺表面活性剂 SF-1 及两性表面活性剂 SF-2,进行低温酸析;

[0010] 4) 偶合反应:在 $-10^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 下,将步骤 2) 得到的重氮化溶液加入步骤 3) 的偶合反应釜中进行偶合反应,反应结束后搅拌 1-4 小时,再将该反应液升温至 $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$,保温反应 30 分钟,再降至室温,过滤, $70 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 下烘干,得到颜料黄 81。

[0011] 所述的一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于步骤 1) 所述的活性吸附剂为高岭土、蒙脱土、硅藻土、沸石中的任意一种,其加入量与 2,2',5,5'-四氯联苯胺盐酸盐的质量比为 $20 \sim 50:100$ 。

[0012] 所述的一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于步骤 2) 中用含量 30% 的盐酸提供酸性条件,所用的盐酸与 2, 2', 5, 5' - 四氯联苯胺盐酸盐的质量比为 200 ~ 400:100。

[0013] 所述的一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于步骤 2) 中亚硝酸钠溶液的浓度为 40%,所用的亚硝酸钠与 2, 2', 5, 5' - 四氯联苯胺盐酸盐的质量比为 110 ~ 150:100。

[0014] 所述的一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于所述的 2, 2', 5, 5' - 四氯联苯胺盐酸盐与 2, 4- 二甲基 -N- 乙酰乙酰苯胺的投料质量比为 100 :130 ~ 150。

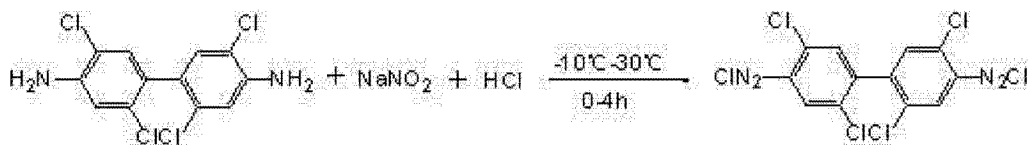
[0015] 所述的一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于步骤 3) 低温酸析温度为 0 ~ 5℃。

[0016] 所述的一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于步骤 2) 重氮化反应的反应器上高速搅拌装置,重氮化搅拌速度为 120 ~ 600 转 / 分。

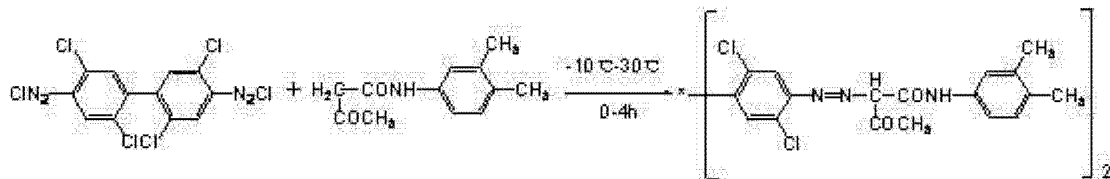
[0017] 所述的一种颜料黄 81 的工业化生产方法,其特征在于步骤 3) 酸析至 pH 值为 5.0 ~ 6.0。

[0018] 本发明合成的颜料黄 81, 其反应方程式如下:

[0019]



[0020]



[0021] 通过采用上述技术,与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0022] 1) 本发明通过活性吸附剂和冰块的加入,可以提高重氮组分 2, 2', 5, 5' - 四氯联苯胺盐酸盐的分散效果,从而提高重氮化反应效率,并且减少了副产物,增加原材料利用率,提高了颜料黄 81 的纯度,从而增强其各种应用性能;

[0023] 2) 本发明打浆时通过高速搅拌的反应器的引入,更有效地分散原材料,对降低原材料在颜料中的包裹起到很显著的效果,提高了重氮和偶合反应的转化效率,改善了颜料黄 81 的色光,增强了颜料黄 81 的耐热性和耐迁移性等应用性能,提高经济效益;

[0024] 3) 本发明重氮化反应添加了适量的活性吸附剂,重氮组分中的杂质被活性吸附剂吸附,提高了中间反应物的纯度和重氮化反应效率,抑制副产物的产生,达到了纯化中间反应产物的效果;

[0025] 4) 本发明反应条件温和,对设备要求低,反应时间短,得到的产物颜料黄 81 收率高,达到 95% 以上,其性能好,耐酸性达 5 级、耐碱性 5 级、耐候性达 7-8 级、耐热 200℃ 以上,因此本发明生产的颜料黄 81 可以应用到性能要求更高的塑胶和高档涂料中。

具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明,但实施例不限制本发明的保护范围。

[0027] 实施例 1：

[0028] 1) 将 175Kg TCB 加入普通反应釜, 加 2000Kg 水和 500Kg 冰块, 50Kg 沸石在 0℃ 下打浆成盐 1 小时; 快速加入 400Kg 含量 30% 的盐酸, 然后在 0℃ 缓慢加入 40% 的亚硝酸钠溶液 200Kg 进行重氮化搅拌反应 2 个小时, 过量亚硝酸钠用氨基磺酸除去得到重氮液;

[0029] 2) 将 233Kg AAMX 注入偶合反应釜, 加入 200Kg 稀碱液, 搅拌至 2, 4- 二甲基 -N- 乙酰乙酰苯胺溶解, 向该偶合反应釜中加入 24. 5Kg 表面活性剂 SF-1 和 14KgSF-2, 0℃ 下盐酸析到 pH 为 6. 0;

[0030] 3) 将重氮液过滤去除活性吸附剂后在 5℃ 下加入该偶合反应釜中进行偶合反应, 重氮液加完后搅拌 30 分钟; 后处理升温到 90℃, 保温 30 分钟, 降温过滤, 在 90℃ 烘干, 得到颜料黄 81 为 389. 1Kg, 产率 95. 0%, 颜料外观鲜艳, 该颜料黄 81 应用性能: 耐酸性 5 级, 耐碱性 5 级, 耐候性 7 级, 耐热 200℃。

[0031] 上述实施例中, 所述的活性吸附剂用高岭土、蒙脱土或硅藻土代替沸石, 也能得到同样的有益效果, 直接用 2, 2', 5, 5' - 四氯联苯胺代替 2, 2', 5, 5' - 四氯联苯胺盐酸盐, 也能得到同样的有益效果, 只需将投料量作相应的修改; 实施例中 TCB 表示 2, 2', 5, 5' - 四氯联苯胺盐酸盐, AAMX 表示 2, 4- 二甲基 -N- 乙酰乙酰苯胺, 以下实施例相同。

[0032] 实施例 2

[0033] 1) 将 175Kg TCB 注入普通反应釜, 加 2000Kg 水、500Kg 冰块和 50Kg 高岭土, 在 -10℃ 下打浆 3 小时; 快速加入 400Kg 含量 30% 的盐酸, 然后在 10℃ 快速加入 40% 的亚硝酸钠溶液 200Kg 重氮化, 反应 1 小时, 过量亚硝酸钠用氨基磺酸除去;

[0034] 2) 将 233Kg AAMX 注入偶合反应釜, 加入 200Kg 稀碱液, 搅拌溶解。向偶合反应釜中加入 24. 5Kg 表面活性剂 SF-1 和 14KgSF-2, 0℃ 下盐酸析到 pH 为 5. 0; 将重氮液过滤去除吸附剂后在 5℃ 下加入偶合反应釜中进行偶合反应。重氮液加完后搅拌 30 分钟; 后处理升温到 90℃, 保温 30 分钟, 降温过滤, 在 90℃ 烘干。所得颜料产量: 389. 5Kg, 产率 95. 1%, 颜料外观鲜艳。颜料应用性能: 耐酸性 5 级, 耐碱性 5 级, 耐候性 7 级, 耐热 200℃。

[0035] 实施例 3

[0036] 将 175Kg TCB 注入高速搅拌反应釜, 加适量水和 87. 5Kg 硅藻土, 在 0℃ 打浆 2 小时; 快速加入 400Kg 含量 30% 的盐酸, 然后在 0℃ 快速加入 40% 的亚硝酸钠溶液 200Kg 重氮化, 反应 1 小时, 过量亚硝酸钠用氨基磺酸除去; 将 250Kg AAMX 注入偶合反应釜, 加入 200Kg 稀碱液, 搅拌溶解。向偶合反应釜中加入 24. 5Kg 表面活性剂 SF-1 和 14KgSF-2, 0℃ 下盐酸析到 pH 为 5. 5; 将重氮液过滤去除吸附剂后在 5℃ 下加入偶合反应釜中进行偶合反应。重氮液加完后搅拌 30 分钟; 后处理升温到 90℃, 保温 30 分钟, 降温过滤, 在 90℃ 烘干。所得颜料产量: 405. 9 Kg, 产率为 99. 0%, 颜料外观鲜艳, 颜料应用性能: 耐酸性 5 级, 耐碱性 5 级, 耐候性 8 级, 耐热 200℃。

[0037] 实施例 4:

[0038] 1) 将 175Kg TCB 加入高速搅拌反应釜, 加 2000Kg 水和 500Kg 冰块, 35Kg 蒙脱土在 2℃ 下打浆成盐 2 小时; 快速加入 700Kg 含量 30% 的盐酸, 然后在 0℃ 缓慢加入 40% 的亚硝酸钠溶液 192. 5Kg 进行重氮化搅拌反应 2 个小时, 过量亚硝酸钠用氨基磺酸除去得到重氮液;

[0039] 2) 将 227. 5Kg AAMX 注入偶合反应釜, 加入 200Kg 稀碱液, 搅拌至 2, 4- 二甲

基-N-乙酰乙酰苯胺溶解,向该偶合反应釜中加入 24.5Kg 表面活性剂 SF-1 和 14KgSF-2, 0℃下盐酸酸析到 pH 为 6.0;

[0040] 3)将重氮液过滤去除活性吸附剂后在 30℃下加入该偶合反应釜中进行偶合反应,重氮液加完后搅拌 30 分钟;后处理升温到 80℃,保温 30 分钟,降温过滤,在 100℃烘干,得到颜料黄 81 为 389.5Kg,产率 95.0%,颜料外观鲜艳,颜料应用性能:耐酸性 5 级,耐碱性 5 级,耐候性 7 级,耐热 200℃。

[0041] 实施例 5:

[0042] 1)将 175Kg TCB 加入高速搅拌反应釜,加 2000Kg 水和 500Kg 冰块,61.2Kg 蒙脱土在 3℃下打浆成盐 1.5 小时;快速加入 350Kg 含量 30% 的盐酸,然后在 0℃缓慢加入 40% 的亚硝酸钠溶液 262.5Kg 进行重氮化搅拌反应 2 个小时,过量亚硝酸钠用氨基磺酸除去得到重氮液;

[0043] 2)将 262.5Kg AAMX 注入偶合反应釜,加入 200Kg 稀碱液,搅拌至 2,4-二甲基-N-乙酰乙酰苯胺溶解,向该偶合反应釜中加入 24.5Kg 表面活性剂 SF-1 和 14KgSF-2, 3℃下盐酸酸析到 pH 为 6.0;

[0044] 3)将重氮液过滤去除活性吸附剂后在 -10℃下加入该偶合反应釜中进行偶合反应,重氮液加完后搅拌 30 分钟;后处理升温到 100℃,保温 30 分钟,降温过滤,在 70℃烘干,得到颜料黄 81 为 407.9Kg,产率 99.5%,颜料外观鲜艳,颜料应用性能:耐酸性 5 级,耐碱性 5 级,耐候性 8 级,耐热 200℃。