

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56114

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23. XII. 1965 (P 112 167)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. XII. 1968

65, 5/18
Kl. 39 ~~4~~

MKP C 08 g 5/18

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Janik, Jerzy Walens, Józef Mielicki,
Julian Mucha

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania środka dyspergującego dla barwników

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka dyspergującego, będącego produktem kondensacji formaliny z krezolami i z solą sodową kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego (solą Schäffera), który posiada własności dyspergowania nierozpuszczalnych w wodzie barwników, szczególnie barwników zawieszinowych do włókien poliestrowych.

Nierozpuszczalne w wodzie barwniki zawieszinowe, kadziowe i inne, służące do barwienia różnych włókien, używane są w postaci rozdrobnionej jako proszki lub pasty, tworzące trwałe zawiesziny w kąpeli farbiarskiej. Trwałość tych zawieszin i właściwy stopień rozdrobnienia barwników uzyskuje się przez dodawanie odpowiednich środków dyspergujących do tych barwników podczas ich rozdrabniania, a także do kąpeli farbiarskiej.

Jednym ze środków dyspergujących, używanych do dyspergowania barwników zawieszinowych do włókien poliamidowych i z octanu celulozy jest znany produkt kondensacji formaliny z krezolami i solą sodową kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego. Produkt ten, otrzymywany dotychczas stosowanym sposobem, nie zabezpiecza jednak trwałości dyspersji barwników zawieszinowych do włókien poliestrowych.

Znany sposób jego otrzymywania polegał na ogrzewaniu 1 części wagowej formaliny 30% z 1 częścią wagową mieszaniny krezoli w wodzie

2

w obecności 0,85 części wagowych krystalicznego siarczynu sodowego od razu do temperatury 95°C, a następnie w ciągu 4,5 godzin do temperatury 125°C, w wyniku czego powstawał produkt pośredni, charakteryzujący się słabą rozpuszczalnością w wodzie wskutek daleko posuniętej kondensacji krezoli z formaliną (co stwierdzić można za pomocą analizy chromatograficznej). Następnie ogrzewało się ten trudnorozpuszczalny produkt pośredni z 0,2 częściami wagowymi kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego, w przeliczeniu na 100%-ową sól sodową, 0,14 częściami wagowymi 30% formaliny, 0,14 częściami wagowymi krystalicznego siarczynu sodowego, 0,18 częściami wagowymi 33%-owego ługu sodowego i niewielką ilością wody od razu w temperaturze 110—115°C w ciągu 3,5 godzin.

Otrzymywało się w ten sposób produkt końcowy, odznaczający się również słabą rozpuszczalnością w wodzie i obecnością niezwiązanej soli sodowej kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego.

Produkt ten był źle rozpuszczalny w wodzie, otrzymywano bowiem roztwory nieco powyżej 30%.

Otrzymany w ten sposób produkt, użyty do dyspergowania barwników zawieszinowych do włókien poliestrowych, nie zabezpiecza trwałości ich dyspersji podczas barwienia tych włókien w stosowanym zakresie temperatur, wynoszącym 90—210°C. Wynikiem niedostatecznej trwałości dys-

persji barwników zawieszonych do włókien poliestrowych jest między innymi osadzanie się cząstek tych barwników na powierzchni włókien, powodujące powstawanie trudnych do usunięcia plam i nierówności wybarwień.

Stwierdzono, że aby otrzymać produkt nadający się do trwałego dyspergowania barwników zawieszonych do włókien poliestrowych, należy prowadzić proces kondensacji krezoli z formaliną i siarczynem sodowym, a następnie z solą sodową kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego w specjalny sposób, będący przedmiotem wynalazku.

Sposób ten polega na ogrzewaniu formaliny z krezolami i siarczynem sodowym w wodzie w takich warunkach, aby zapobiec zbyt daleko posuniętej kondensacji formaliny z krezolami i otrzymać produkt pośredni bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, posiadający już własności dyspergujące i wykazujący na chromatogramie obecność niewielkiej ilości produktów wysokoskondensowanych (na linii startu chromatogramu), z przewagą produktów o średnim stopniu skondensowania (wzdłuż całego biegu chromatogramu, głównie w odległości około 3/4 długości chromatogramu).

Tak otrzymany pośredni produkt kondensacji formaliny z krezolami ogrzewa się następnie z solą sodową kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego, formaliną, siarczynem sodowym i ługiem sodowym w wodzie w takich warunkach, aby sól sodowa kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego przereagowała całkowicie (co sprawdza się za pomocą chromatografii), a równocześnie, aby nie nastąpiła zbyt daleko posunięta kondensacja krezoli z formaliną, mogącą doprowadzić do powstania produktów kondensacji usieciowanych, trudnorozpuszczalnych w wodzie.

Sposobem według wynalazku prowadzi się ogrzewanie do temperatury 122—125°C w pierwszym etapie (kondensacja krezoli z formaliną w obecności siarczynu sodowego) ze średnią szybkością 6—10°C na godzinę w czasie 12 godzin, przy czym szybkość jest zmienna w podanych granicach w zależności od użytego krezolu i temperatury wyjściowej.

W przypadku użycia do kondensacji z formaliną o-krezolu lub p-krezolu ogrzewać należy ze średnią szybkością 6—8°C na godzinę, a w przypadku użycia technicznego krezolu, będącego mieszaniną trzech izomerów — orto, meta i para (zawierającą do 30% izomeru meta) ogrzewać należy ze średnią szybkością około 8—10°C na godzinę. Szybkość ogrzewania w podanych granicach reguluje się tak, aby nadciśnienie nie przekroczyło 2 atm.

Przy użyciu wszystkich rodzajów krezoli należy zachować stosunek wagowy formaliny 30% do krezolu 19—20:21. Jeżeli zwiększy się ilość formaliny 30% w stosunku do krezoli powyżej 20:21, powstaną produkty o wyższym stopniu kondensacji, trudnorozpuszczalne w wodzie (na chromatogramie umiejscawiają się w pobliżu linii startu chromatogramu). Zmniejszając ilość formaliny 30% w stosunku do krezoli poniżej 19:21 otrzymuje się produkty niedostatecznie skondensowane, oznaczające się zbyt słabymi własnościami dyspergu-

jącymi (na chromatogramie zagęszczają się w pobliżu czoła chromatogramu).

W drugim etapie (kondensacja używanego w pierwszym etapie produktu pośredniego z solą sodową kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego i formaliną w obecności siarczynu sodowego i ługu sodowego) prowadzi się ogrzewanie do temperatury 112—118°C ze średnią szybkością 10—12°C na godzinę, przy czym szybkość ta jest zmienna w podanym zakresie w zależności od rodzaju użytego krezolu i temperatury wyjściowej mieszaniny po pierwszej kondensacji. W drugim etapie prowadzi się kondensację, w przypadku użycia o-krezolu lub p-krezolu, ogrzewając z szybkością około 10°C na godzinę, a w przypadku użycia technicznego krezolu (o zawartości izomeru meta, nie przekraczającej 30%), z szybkością około 12°C na godzinę.

Temperaturę 112—118°C utrzymuje się aż do zaniku soli sodowej kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego, co trwa około 6 godzin. Szybkość ogrzewania podczas drugiego etapu reguluje się w podanych granicach tak, aby nadciśnienie w aparacie nie przekroczyło 1,4 atm.

Ilość soli sodowej kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego winna w drugim etapie wynosić 2,5—3 części wagowych, a ilość formaliny 30%-owej 2,5—3,5 części wagowych na 21 części krezolu, użytego w pierwszym etapie. Użycie większej ilości soli sodowej kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego prowadzi do pozostania jej nadmiaru w końcowym produkcie.

Zamiast formaliny 30% można we wszystkich przypadkach (w obydwu etapach) użyć formaliny o mniejszym stężeniu, biorąc jej odpowiednio więcej.

Siarczyn sodowy można w obydwu etapach stosować w postaci bezwodnej lub krystalicznej. W przypadku użycia krystalicznego siarczynu sodowego można odpowiednio zmniejszyć ilość wody.

Otrzymany sposobem według wynalazku produkt stosuje się w postaci gęstej płynnej masy lub podaje się go suszeniu w temperaturze nie przekraczającej 70°C, a następnie miele, otrzymując dobrze rozpuszczalny w wodzie proszek. Odnacza się on tym, że analiza chromatograficzna wykazuje całkowite przereagowanie soli sodowej kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego i obecność niewielkich ilości produktów o wysokim stopniu skondensowania w pobliżu linii startu chromatogramu. Może on być użyty do dyspergowania barwników zawieszonych stosowanych do barwienia włókien poliestrowych w temperaturach 90—210°C metodą kąpielową lub metodą napawania i dogrzewania. Rozpuszcza się on w wodzie lepiej, niż produkt otrzymywany znaną metodą, dając roztwory około 50%, nie podwyższając równocześnie ich lepkości.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe.

Przykład I. 25 części wody, 10 części bezwodnego siarczynu sodowego i 20 części formaliny 30%-owej miesza się aż do rozpuszczenia po czym dodaje się 21 części o-krezolu. Całość ogrzewa się w zamkniętym aparacie od temperatury 30—40°C

do temperatury 122—125°C ze średnią szybkością 6—8°C na godzinę w ciągu 12 godzin, regulując szybkość ogrzewania tak, aby nadciśnienie w aparacie nie przekroczyło 2 atm. Po dogrzaniu do 122—125°C w czasie, nie przekraczającym 12 godzin, masę reakcyjną chłodzi się do temperatury 50°C. Do ochłodzonej masy dodaje się 1,6 części bezwodnego siarczynu sodowego, 3 części formaliny 30%, 2,8 części soli sodowej kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego, 2,1 części ługu sodowego 30%-owego oraz 20 części wody. Zawartość aparatu podgrzewa się od temperatury 50°C do temperatury 112—118°C ze średnią szybkością około 10°C na godzinę, tak regulując sposób ogrzewania, aby nadciśnienie w aparacie nie przekroczyło 1,4 atm. Temperaturę 112—118°C utrzymuje się następnie w ciągu około 6 godzin. Zawartość aparatu chłodzi się do temperatury 70—80°C i wyładowuje w postaci gęstej ciekłej masy, zawierającej około 40% substancji stałych. Otrzymaną masę można suszyć w temperaturze, nie przekraczającej 70°C. Wysuszony produkt miele się. Otrzymuje się 40 części wagowych środka dyspergującego w postaci proszku o barwie czerwono-brunatnej.

W celu przeprowadzenia kontroli procesu pobiera się w drugim etapie co godzinę próbki masy reakcyjnej do analizy chromatograficznej, która w miarę postępowania procesu wykazuje stopniowy zanik obecności soli sodowej kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego. Całkowity zanik świadczy o zakończeniu procesu.

Przykład II. Ilości produktów wyjściowych i sposób postępowania takie same, jak w przykładzie I, tylko zamiast o-krezolu używa się p-krezolu.

Przykład III. Ilości produktów wyjściowych i sposób postępowania takie same, jak w przykładzie I, tylko zamiast o-krezolu używa się technicznego trójkrezolu o zawartości izomeru meta, nie przekraczającej 30%. Szybkość ogrzewania w pierwszym etapie wynosi 8—10°C na godzinę a w drugim etapie 12°C na godzinę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środka dyspergującego dla barwników na drodze dwuetapowej kondensacji krezoli z formaliną i kwasem 2-naftolo-6-sulfonowym, przy czym w pierwszym etapie kondensuje się krezole z formaliną w obecności siarczynu sodowego, a następnie uzyskany w ten sposób produkt przejściowy kondensuje się w drugim etapie z solą sodową kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego i z formaliną w obecności siarczynu sodowego i ługu sodowego, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie stosunek wagowy 30%-owej formaliny do krezolu wynosi jak 19—20:21, przy czym masę reakcyjną ogrzewa się w czasie 12 godzin przy nadciśnieniu wynoszącym do 2 atm. do temperatury 122—125°C ze średnią szybkością ogrzewania 6—10°C na godzinę, przy czym szybkość ogrzewania jest zmienna w podanych granicach w zależności od rodzaju użytego krezolu i temperatury wyjściowej wsadu, a w drugim etapie na 21 części wagowych krezolu, użytego w pierwszym etapie, stosuje się 2,5—3 części wagowych soli sodowej kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego, przy czym masę reakcyjną ogrzewa się w ciągu około 6 godzin przy ciśnieniu nie przekraczającym 1,4 atm, do temperatury 112—118°C ze średnią szybkością ogrzewania 10—12°C na godzinę, zmienną w podanych granicach w zależności od rodzaju krezolu, użytego w pierwszym etapie.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy użyciu orto- lub para-krezolu w pierwszym etapie ogrzewanie prowadzi się w ciągu 12 godzin ze średnią szybkością 6—8°C na godzinę, a w drugim etapie ogrzewanie prowadzi się ze średnią szybkością około 10°C na godzinę.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy użyciu technicznego krezolu, będącego mieszaniną izomerów orto, meta i para, zawierającą do 30% izomeru meta, w pierwszym etapie ogrzewanie prowadzi się w ciągu 12 godzin ze średnią szybkością około 8—10°C na godzinę, a w drugim etapie ogrzewanie prowadzi się ze średnią szybkością około 12°C na godzinę.