

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66780

Patent dodatkowy
do patentu

56114

Kl. 39b⁵, 5/18

Zgłoszono:

14.I.1969 (P 131 178)

Pierwszeństwo:

MKP C08g 5/18

Opublikowano:

20.XII.1972

UKD

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

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania środka dyspergującego dla barwników

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka dyspergującego dla barwników na drodze dwu-etapowej 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.

Według patentu nr 56114 znane jest otrzymywanie środka dyspergującego dla barwników na drodze dwu-etapowej kondensacji krezoli z formaliną i kwasem 2-naftolo-6-sulfonowym w ten sposób, że w pierwszym etapie stosunek wagowy 30% formaliny do krezolu wynosi jak 10—20 : 21, przy czym masę reakcyjną ogrzewa się w czasie 12 godzin przy ciśnieniu 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. W przypadku użycia orto- lub para-krezolu w pierwszym etapie ogrze-

2

wanie prowadzi się w ciągu 12 godzin ze średnią szybkością 6—8°C na godzinę, a w drugim etapie ogrzewanie prowadzi się ze średnią szybkością 10°C na godzinę. W przypadku użycia 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.

Sposobem tym można otrzymywać środek dyspergujący dla barwników przy użyciu jako produktu wyjściowego orto- lub parakrezolu albo technicznego krezolu, będącego mieszaniną izomerów orto, meta i para, zawierającą do 30% izomeru meta. Sposobu tego nie można natomiast stosować do wytwarzania środka dyspergującego z czystego metakrezolu lub z technicznego krezolu, zawierającego powyżej 30% izomeru meta.

Stwierdzono, że sposób, będący przedmiotem patentu nr 56114, można udoskonalić przez odpowiedni dobór parametrów takich, jak temperatura i czas ogrzewania, a także ciśnienie w obu etapach kondensacji oraz stosunek wagowy 30% formaliny do krezolu w pierwszym etapie i stosunek wagowy soli sodowej kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego i 30% ługu sodowego w drugim etapie kondensacji. Udoskonalenie to ma na celu umożliwienie stosowania jako produktu wyjściowego czystego metakrezolu lub technicznego krezolu, będącego mieszaniną izomerów orto, meta i para, zawierającą powyżej 30% izomeru meta, przy równoczesnym uzyskaniu

środka dyspergującego dla barwników, odznaczającego się odpowiednimi właściwościami. Cel taki można osiągnąć przez prowadzenie reakcji w sposób zapobiegający zbyt daleko posuniętej kondensacji metakrezolu, bardziej aktywnego od pozostałych izomerów.

Sposobem według wynalazku środek dyspergujący dla barwników otrzymuje się 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, ewentualnie bez ługu — z tym, że jako substrat stosuje się czysty metakrezol lub mieszaninę krezoli o zawartości powyżej 30% izomeru meta.

W pierwszym etapie kondensacji stosunek wagowy 30% formaliny do krezolu wynosi jak 18—20:21. Masę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 115—123°C, przy czym zakres stosowanej temperatury waha się w podanych granicach w zależności od procentowej zawartości metakrezolu w substracie. Większa zawartość izomeru meta powoduje konieczność szybszego ogrzewania masy reakcyjnej oraz wymaga niższej temperatury końcowej reakcji. Łączny czas ogrzewania do temperatury 115—123°C oraz utrzymywania w tej temperaturze wynosi 6,5—8,5 godzin. Ogrzewanie do temperatury 115—123°C prowadzi się stopniowo. Do temperatury 90—95°C ogrzewa się z średnią szybkością 16—20°C na godzinę, przy czym w przypadku stosowania czystego metakrezolu lub mieszaniny, zawierającej powyżej 46% tego izomeru, szybkość ogrzewania do temperatury 90—95°C wynosi 20—24°C na godzinę, a w przypadku stosowania mieszaniny krezoli o zawartości izomeru meta 30—46% szybkość ta wynosi 16—20°C na godzinę. Ogrzewanie do temperatury 90—95°C trwa 2—3 godzin, po czym utrzymuje się masę reakcyjną w tej temperaturze aż do zaniku krezolu, co trwa 2,5—3,5 godzin. Po stwierdzeniu zaniku krezolu ogrzewa się całość w ciągu 45 minut do 1,5 godziny do temperatury 115—123°C w taki sposób, by ciśnienie w aparacie wynosiło 0,8—2 atm. W przypadku użycia czystego metakrezolu lub mieszaniny, zawierającej powyżej 46% tego izomeru, ogrzewa się masę reakcyjną w ciągu 45 minut do 1,5 godziny do temperatury 115—120°C i chłodzi od razu do temperatury 30—50°C w celu niedopuszczenia do powstawania trudnorozpuszczalnych produktów ubocznych. W przypadku użycia do syntezy mieszaniny krezoli o zawartości izomeru meta 30—46% ogrzewa się masę reakcyjną w ciągu 45 minut do 1,5 godziny do temperatury 118—123°C i utrzymuje ją następnie w tych warunkach w ciągu 15 minut do 2 godzin, kontrolując postęp reakcji za pomocą analizy chromatograficznej.

W drugim etapie kondensacji stosuje się na 21 części wagowych krezolu, użytego w pierwszym etapie, 2,5—3 części wagowych soli sodowej kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego oraz do 2,1 części wagowych 30% ługu sodowego. Masę reakcyjną ogrzewa się łącznie w ciągu 3—5 godzin. W pierwszej części drugiego etapu ogrzewa się w ciągu 1,5 godziny od temperatury 50°C do temperatury 112—115°C w taki sposób, by ciśnienie w aparacie wynosiło 1,2—1,4 atm., rozkładając wzrost temperatury równomiernie na jednostkę czasu. Następnie

utrzymuje się masę reakcyjną w temperaturze 112—115°C aż do zaniku obecności soli sodowej kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego w masie reakcyjnej, co sprawdza się za pomocą analizy chromatograficznej. Czas utrzymywania masy reakcyjnej w temperaturze 112—115°C zależy od rodzaju użytego krezolu. W przypadku stosowania czystego metakrezolu lub mieszaniny, zawierającej powyżej 46% tego izomeru, masę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 112—115°C w ciągu 1,5—2 godzin, a w przypadku zastosowania mieszaniny krezoli o zawartości izomeru 30—46% masę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 112—115°C w ciągu 2—3 godzin.

Otrzymany sposobem według wynalazku produkt w postaci pasty charakteryzuje się stosunkowo niską lepkością przy zachowaniu wysokiej siły dyspergującej, dzięki czemu może być produkowany w wysokich stężeniach 30—50% i stosowany w tej postaci do stęzonych past barwników zarówno zawieszinowych, jak i kadziowych. Dodatek tego środka dyspergującego nadaje pastom barwników dużą płynność.

W przypadkach, gdy do standaryzowania barwników może być stosowany środek dyspergujący w postaci pasty, można drugi etap kondensacji prowadzić bez użycia ługu sodowego lub z ilością nie przekraczającą 1 części wagowej, 30% ługu na 21 części wyjściowego krezolu, użytego w pierwszym etapie.

W przypadku konieczności stosowania środka dyspergującego w postaci sproszkowanej należy drugi etap kondensacji prowadzić w obecności 1—2,1 części wagowych 30% ługu sodowego na 21 części wyjściowego krezolu, przy czym gotowy produkt suszy się w temperaturze 70°C.

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

Przykład I. 25 części wody, 10 części bezwodnego siarczynu sodowego i 20 części 30% formaliny miesza się aż do rozpuszczenia składników, po czym dodaje się 21 części trójkrezolu technicznego o zawartości izomeru meta około 36%. Masę reakcyjną ogrzewa się w zamkniętym aparacie w ciągu 8,5 godzin w następujący sposób: w ciągu 0,5 godziny ogrzewa się do temperatury 50°C, a następnie podwyższa się stopniowo temperaturę z szybkością 20°C na godzinę aż do osiągnięcia temperatury 90—95°C. Łączny czas ogrzewania wynosi 2,5 godziny. Uzyskaną temperaturę 90—95°C utrzymuje się w ciągu 3 godzin (ciśnienie nie powinno przekroczyć 0,9 atm.) po czym ogrzewa się całość w ciągu 1 godziny do temperatury 120°C w taki sposób, by ciśnienie w aparacie nie przekroczyło 1,8 atm. Temperaturę 120°C utrzymuje się w ciągu 2 godzin. Masę reakcyjną chłodzi się następnie do temperatury 30°C. W drugim etapie do ochłodzonej masy dodaje się 1,6 części bezwodnego siarczynu sodowego, 2,87 części 30% formaliny, 2,8 części soli sodowej kwasu 2-naftolo-6-sulfonowego, 2,1 części 30% ługu sodowego oraz 20 części wody. Zawartość aparatu ogrzewa się w ciągu 3,5 godziny w następujący sposób: w ciągu 1,5 godziny do temperatury 115°C, utrzymując tę temperaturę następnie w ciągu 2 godzin przy ciśnieniu, nie przekraczającym 1,4 atm. Otrzymany produkt może być stosowany w postaci gęstej płynnej cieczy lub po wysuszeniu w postaci proszku.

Przykład II. Reakcję prowadzi się przy użyciu takich samych ilości produktów wyjściowych, jak w przy-

kładzie I, stosując metakrezol zamiast trójkrezolu o zawartości izomeru meta około 36%. Masę reakcyjną ogrzewa się w pierwszym etapie do temperatury 90—95°C z szybkością 20°C na godzinę, a od temperatury 90—95°C do temperatury 115°C prowadzi się ogrzewanie w ciągu 45 minut, po czym chłodzi się masę reakcyjną od razu do 30°C. W drugim etapie ogrzewa się masę reakcyjną w ciągu 1,5 godziny do temperatury 112°C i utrzymuje następnie w tej temperaturze w ciągu 1,5 godziny.

Przykład III. Reakcję prowadzi się przy użyciu takich samych ilości produktów wyjściowych oraz w taki sam sposób, jak w przykładzie I, lecz przy użyciu w drugim etapie kondensacji 1 części 30% ługu sodowego zamiast 2,1 części ługu, użytej w przykładzie I. Otrzymanego tym sposobem produktu nie można suszyć. Należy go stosować do wytwarzania past barwników.

Przykład IV. Reakcję prowadzi się przy użyciu takich samych ilości produktów wyjściowych oraz w taki sam sposób, jak w przykładzie I, lecz bez użycia ługu sodowego w drugim etapie kondensacji. Otrzymanego tym sposobem produktu nie można suszyć. Należy go stosować do wytwarzania past barwników.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środka dyspergującego dla barwników, drogą 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 w obecności siarczynu sodowego i ewentualnie ługu sodowego według patentu nr 56114, **znamienny tym**, że jako krezole stosuje się metakrezol lub mieszaninę orto-, meta- i para-krezoli o zawartości powyżej 30% izomeru meta, a w pierwszym etapie kondensacji stosunek wagowy 30% formaliny do krezolu wynosi jak 18—20 : 21, przy czym masę reakcyjną ogrzewa się w czasie 6,5—8,5 godzin przy ciśnieniu wynoszącym 0,8—2 atm., do temperatury 115—123°C, ogrzewając początkowo z prędkością 16—24°C na godzinę do temperatury 90—95°C i utrzymuje tę temperaturę w ciągu 2,5—3,5 godzin, a następnie ogrzewając w ciągu 45 mi-

nut do 1,5 godziny od 90—95°C do 115—123°C i utrzymując tę temperaturę do 2 godzin, przy czym czas, szybkość ogrzewania i temperatury są zmienne w podanych granicach w zależności od zawartości metakrezolu w krezolu użytym do kondensacji, 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 i do 2,1 części wagowych 30% ługu sodowego, przy czym masę reakcyjną ogrzewa się równomiernie w ciągu 1—2 godzin przy ciśnieniu, wynoszącym 1,2—1,4 atm., do temperatury 112—115°C, utrzymując tę temperaturę w ciągu 1,5—3 godzin, przy czym czas i szybkość ogrzewania w podanym zakresie temperatur zależą od rodzaju użytego w pierwszym etapie krezolu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosując czysty metakrezol lub mieszaninę krezoli o zawartości powyżej 46% izomeru meta w pierwszym etapie kondensacji szybkość ogrzewania do temperatury 90—95°C wynosi 20—24°C na godzinę, po czym w ciągu 45 minut do 1 godziny ogrzewa się masę reakcyjną do temperatury 115—120°C i chłodzi od razu do temperatury 30—50°C, a w drugim etapie czas utrzymywania masy reakcyjnej w temperaturze 112—115°C wynosi 1,5—2 godzin.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosując mieszaninę krezoli o zawartości 30—46% izomeru meta w pierwszym etapie kondensacji szybkość ogrzewania do temperatury 90—95°C wynosi 16—20°C na godzinę, po czym w ciągu 45 minut do 1,5 godziny ogrzewa się masę reakcyjną do temperatury 118—123°C i utrzymuje następnie w tej temperaturze w ciągu 15 minut do 2 godzin, a w drugim etapie czas utrzymywania masy reakcyjnej w temperaturze 112—115°C wynosi 2—3 godzin.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że drugi etap kondensacji prowadzi się w obecności 1—2,1 części wagowych 30% ługu sodowego na 21 części wyjściowego krezolu, przy czym gotowy produkt suszy się w temperaturze 70°C.

5. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że drugi etap kondensacji prowadzi się bez użycia ługu sodowego lub z ilością, nie przekraczającą 1 części wagowej 30% ługu na 21 części wyjściowego krezolu, przy czym pomija się operację suszenia i pozostawia produkt w postaci 30—50% pasty.