

Opublikowano dnia 10 grudnia 1958 r.



COAC 45/08  
Urząd Patentowy  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 41356

Kl. 12 o, 10

**VEB Chemische Fabrik Grünau**

Berlin-Grünau, Niemiecka Republika Demokratyczna

### **Sposób wytwarzania mieszaniny ketali z cyklicznych ketonów i alkoholi wielowodorotlenowych**

Patent trwa od dnia 31 grudnia 1956 r.

Przedmiotem wynalazku jest, łatwy i tani sposób otrzymywania mieszaniny cyklicznych ketali z ketonów pierścieniowych należących do rzędu związków hydroaromatycznych, na przykład z cykloheksanonu lub metylocykloheksanonu, i alkoholi wielowodorotlenowych jak glikolu etylenowego, butanodiolów, heksanotrioli, pentaerytrytu i innych.

Tego rodzaju ketale stosuje się do wytwarzania środków pomocniczych do farbowania pełnosyntetycznych włókien. Jest rzeczą znaną że acetale i ketale można wytwarzać przy współudziale kwaśnych katalizatorów, jak silne kwasy nieorganiczne albo sulfokwasy aromatyczne, w obecności soli pochłaniających wodę, na przykład chlorku wapniowego i siarczanu sodowego, w temperaturze poniżej 37—38°C (patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2668862).

Stwierdzono, że przez ketalowanie cyklicznych ketonów, jak cykloheksanon i metylocykloheksanon, oraz alkoholi wielowodorotlenowych

w obecności odpowiednich kwaśnych katalizatorów i soli odciągających wodę, zwłaszcza siarczanu sodowego, otrzymuje się mieszaninę ketali odpowiednią do wyżej wymienionych celów, o dużej zawartości wysokocząsteczkowych składników, jeśli reakcję prowadzić najpierw w temperaturze 90—100°C, a następnie mieszaninę reakcyjną schłodzić do temperatury 30°C lub niższej.

Przy tym sposobie prowadzenia reakcji powstaje nie tylko zwykłe ketale odpowiednich alkoholi wielowodorotlenowych z cykloheksanem lub metylocykloheksanem, lecz również ketale tworzącego się jednocześnie cykloheksylideno-cykloheksanonu lub metylocykloheksylideno-metylocykloheksanonu.

Lepsza skuteczność działania tych ostatnich związków w wyżej wymienionej dziedzinie zastosowania jest znana. Opisany wyżej przebieg reakcji jest niespodziewany, gdyż dodany w celu wiązania wody siarczan sodowy w temperaturze

90—100°C nie może przyłączyć wody, ponieważ w temperaturze 32°C i powyżej może istnieć tylko w postaci bezwodnej soli, wiadomo zaś, że dla prawidłowego przebiegu acetalowania i ketalowania natychmiastowe odprowadzenie wydzielonej w czasie reakcji wody jest szczególnie ważne.

Korzystnie jest prowadzić proces według wynalazku, nie jak zwykle przy acetalowaniu z nadmiarem alkoholu, lecz albo przy zachowaniu stosunków molowych 1:1 albo też z małym nadmiarem ketonu.

W odróżnieniu od produktów reakcji, które otrzymuje się w temperaturze nieprzekraczającej 37°C zgodnie ze sposobem według wspomnianego patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki, produkty reakcji otrzymane sposobem według wynalazku wykazują stosunkowo większą zawartość wyżej wrzących składników, co widoczne jest z krzywej wrzenia, podanej na załączonym rysunku.

Wartości tej krzywej otrzymano przez destylację pod ciśnieniem 4 mm Hg 200 g produktu ketalizacji.

Krzywa A pokazuje przebieg wrzenia produktu porównawczego otrzymanego zgodnie z patentem Stanów Zjednoczonych Ameryki, zaś krzywa B — produktu otrzymanego zgodnie z niżej podanym przykładem.

Następujący przykład wyjaśnia bliżej sposób według wynalazku. Wytwarzanie ketali z innych cyklicznych ketonów i innych alkoholi wielowodorotlenowych przebiega w ten sam sposób.

Przykład. Do naczynia o pojemności 1000 litrów zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną i płaszczyznę do ogrzewania i chłodzenia,

wprowadza się 250 kg cykloheksanonu i 230 kg 1,3 — glikolu butylenowego, po czym mieszając dodaje się 40 kg prażonego siarczanu sodowego oraz 7 kg stężonego kwasu siarkowego.

Mieszaninę reakcyjną, przy stałym mieszanii, ogrzewa się za pomocą pary do temperatury 90—100°C i w tej temperaturze miesza dalej w ciągu 15 minut. Następnie wyłącza się ogrzewanie parą i ochładza mieszaninę reakcyjną wodą, przy ciągłym mieszanii, do temperatury 30°C.

Po upływie 30 minut kwas (użyty jako katalizator) zobojętnia się kalcynowaną sodą i naczynie reakcyjne, przy ciągłym mieszanii, napełnia się wodą. Po tym wyłącza się mieszadło. Utworzona mieszanina ketali wydziela się na powierzchnię w postaci jasno-żółtej oleistej cieczy. Po odpuszczeniu ługu spodniego i po ewentualnym powtórnym przemyciu wodą otrzymuje się tej cieczy 210 kg.

Produkt zawiera tylko niewielkie ilości nieprzereagowanego cykloheksanonu i do wielu celów może być dalej przerabiany bez dalszego oczyszczania.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania mieszaniny ketali z cyklicznych ketonów i alkoholi wielowodorotlenowych przy współdziałaniu znanych katalizatorów acetalowania, w obecności soli odciągających wodę, zwłaszcza siarczanu sodowego, znamienny tym, że mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 90—100°C i następnie ochładza do temperatury 30°C lub niższej.

VEB Chemische Fabrik Gröna u

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

