



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230611

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 03 11 83
/21/ /PV 926-82/

(51) Int. Cl.³

C 09 B 1/16
C 09 B 1/22

(40) Zveřejněno 28 01 83

(45) Vydáno 15 05 86

(75)

Autor vynálezu

VANŽURA JAN ing., LUSTIG JIŘÍ ing., ŠTÍHEL FRANTIŠEK ing.,
ŠTUSÁK JIŘÍ, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy 1-amino-2,4-dibromantrachinonu

Vynález se týká způsobu přípravy 1-amino-2,4-dibrom-antrachinonu bromací derivátů 1-aminoantrachinonu, které odpadají jako vedlejší produkt při výrobě 1-amino-2-sulfo-4-bromantrachinonu.

Podstatou vynálezu je, že se k bromaci použije vodná pasta tohoto vedlejšího produktu, která se po mechanické dispergaci bromuje v prostředí kyseliny sírové nebo chlorovodíkové za přítomnosti oxidačních činidel, která se přidávají v množství vyšším, než je množství teoreticky potřebné k uvolnění bromu u vznikajícího bromovodíku.

Vynález se týká způsobu přípravy 1-amino-2,4-dibromantrachinonu ze směsi částečně bromovaných a nebromovaných aminoantrachinonů, vznikající jako vedlejší produkt při výrobě 1-amino-2-sulfo-4-bromantrachinonu v důsledku vedlejších reakcí.

Tato směs vzniká především ve fázi bromace 1-amino-2-sulfoantrachinonu. Chemickým složením se jedná o směs 1-aminoantrachinonu, 1-amino-2,4-dibromantrachinonu, 1-amino-2-bromantrachinonu, 1-amino-4-bromantrachinonu a neidentifikovaných oxidačních, případně výše kondenzovaných produktů.

Obsah bromu v této směsi ve vodě nerozpustných látek kolísá v rozmezí 10 až 35 %. Tato směs látek je odstraňována filtrací z roztoku 1-amino-2-sulfo-4-bromantrachinonu nebo je vyloučena ředěním filtrátu po izolaci síranu 1-amino-2-sulfo-4-bromantrachinonu. Získaný produkt je promyt vodou a po usušení zpracován na technický 1-amino-2,4-dibromantrachinon.

Způsob přípravy 1-amino-2,4-dibromantrachinonu z výše uvedené směsi je analogický přípravě, kdy je jako výchozí suroviny použit 1-aminoantrachinon a sestává z těchto technologických fází:

- a/ usušení vodné pasty směsi nedobromovaných aminoantrachinonů,
- b/ rozpuštění suchého produktu v koncentrované kyselině sírové nebo oleu,
- c/ natlačení roztoku do vody nebo ledové tříště a tím vytvoření vhodné fyzikální formy pro následující bromaci v heterogenní fázi,
- d/ bromace kapalným bromem za současné regenerace vznikajícího bromovodíku účinkem plynného chlóru nebo roztoku chlornanu sodného.

Zpracovávaná směs obsahuje neidentifikované oxidační a výše kondenzované produkty, jejichž obsah se sušením směsi ještě zvýší. Tyto nečistoty zhoršují použitelnost uvedené směsi pro další zpracování, neboť mají negativní vliv na koloristické vlastnosti vyrobeného disperzního barviva.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy 1-amino-2,4-dibromantrachinonu bromací směsi derivátů 1-aminoantrachinonu vznikajících jako vedlejší produkt při výrobě 1-amino-2-sulfo-4-bromantrachinonu podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se vodná pasta tohoto vedlejšího produktu po mechanické dispergaci bromuje v prostředí kyseliny sírové a/nebo chlorovodíkové o koncentraci 1 až 35 % hmotnostních za přítomnosti oxidačních činidel jako chlóru, chlornanu nebo chlorečnanu sodného, přidávaných v množství o 30 až 250 %, s výhodou o 80 až 120 % vyšším, než je množství teoreticky potřebné k uvolnění bromu ze vznikajícího bromovodíku.

Způsobem podle vynálezu, kdy se přidávají oxidační činidla v množství vyšším, než je teoreticky potřebné k uvolnění bromu ze vznikajícího bromovodíku se odstraní značná část oxidačních a výše kondenzovaných nečistot. Výhodou postupu podle vynálezu je úspora energie, práce a surovin, neboť postup je jednodušší - odpadá sušení pasty nedobromovaných aminoantrachinonů a dále pak její rozpouštění v oleu a lití na ledovou tříšť. Kvalita vyráběného produktu se zlepší, neboť působením nadbytku oxidačního činidla se odstraní z větší části nečistoty, které zhoršují koloristické vlastnosti disperzního barviva, zvýší se kapacita výroby.

1-amino-2,4-dibromantrachinon je podle předloženého vynálezu připravován následujícím způsobem:

- a/ vodná pasta směsi nedobromovaných aminoantrachinonů je po případném promytí vodou rozmíchána ve zředěné kyselině sírové nebo chlorovodíkové s výhodou za přítomnosti malých množství dispergačních látek. Pro dokonalé rozrušení event. přítomných hrudek a tvrdých, těžko rozmíchatelných kousků v pastě se vyskytujících, je vhodné použít dispergačního míchadla, mixéru, případně je možno rozmíchanou suspenzi cirkulací přes odstředivé čerpadlo

nebo jiné vhodné zařízení zbavit nerozmíchaných kousků pevné fáze;

b/ bromace suspenze bromem, přičemž množství bromu činí jen polovinu množství, nutného k úplné bromaci. Druhá polovina bromu je uvolněna ze vzniklého bromovodíku účinkem oxidačních látek jako jsou soli kyseliny chlorné, chlorečné, chloristé, chlór, peroxid vodíku, persíran, peroxosíran, kyselina dusičná apod. Zvláště výhodné je používat vzhledem k dostupnosti a oxidačnímu účinku chlorečnan sodný nebo roztok chlornanu sodného. Oxidační činidla jsou dávkována v 30- až 250% přebytku oproti teoreticky potřebnému množství nutnému k regeneraci bromovodíku na brom. Nejvýhodnější je použít 80- až 120% přebytek oxidačních činidel.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu uvádíme příklady způsobu zpracování směsi nedobromovaných aminoantrachinonů.

P ř í k l a d 1

Způsob přípravy podle stávajícího postupu: 70 g suché směsi nedobromovaných aminoantrachinonů se za míchání při laboratorní teplotě nadávkuje do 225 g 5% olea. Po cca 3 h míchání, když je produkt dokonale rozpuštěn se roztok přelije tenkým proudem do míchané ledové tříště, připravené smísením 570 ml vody a 420 g ledu. Do takto vzniklé reakční suspenze se během 1 h nadávkuje 28,0 g bromu, což je cca 10% přebytek oproti nezbytně nutnému množství bromu.

Po nadávkování bromu se reakční suspenze míchá ještě 1 h při teplotě cca 25 °C. Potom se reakční suspenze vyhřeje během 2 h na 80 °C a zahájí se dávkování roztoku chlornanu /100 až 140 g akt. chlóru/l/ v množství odpovídajícímu 12,3 g uvolněného chlóru, což je 10,1% přebytek oproti množství chlóru nutného k oxidaci při reakci vzniklého bromovodíku zpět na brom. Uvedené množství chlóru se uvolní z 88 ml roztoku chlornanu o koncentraci 140 g akt. chlóru/l. Po skončení dávkování roztoku chlornanu se suspenze udržuje ještě 2 h na reakční teplotě, produkt se zfiltruje a promyje vodou do neutrální reakce. Získá se 86 g 1-amino-2,4-dibromantrachinonu. Produkt obsahuje značné množství nečistot a je nevhodný pro použití k přípravě disperzní červeně.

P ř í k l a d 2

Vodná pasta směsi nedobromovaných aminoantrachinonů s obsahem 70 g sušiny a průměrným obsahem 17,4 % bromu v sušině, se důkladně rozdisperguje v 500 ml 15% kyseliny sírové. Po důkladném rozmíchání se během cca 0,5 h při teplotě 20 až 30 °C přidá k reakční suspenzi 28 g bromu, což je cca 10% přebytek oproti nezbytně nutnému množství bromu.

Po nadávkování bromu se suspenze míchá 3 h při teplotě 20 až 30 °C. Reakční suspenze se potom během 1 h vyhřeje na 85 °C a během 3 h se rovnoměrně nadávkuje roztok chlornanu sodného /120 až 140 g akt. chlóru/l/ v množství odpovídajícímu 22,82 g uvolněného chlóru, což je 103,9% přebytek oproti množství chlóru nutného k oxidaci při reakci vzniklého bromovodíku zpět na brom. Uvedené množství chlóru se uvolní ze 163 ml roztoku chlornanu o koncentraci 140 g akt. chlóru/l.

Po nadávkování roztoku chlornanu se suspenze udržuje ještě 3 h na reakční teplotě 80 až 85 °C. Po skončení reakce se suspenze 1-amino-2,4-dibromantrachinonu zfiltruje. Filtrační koláč se promyje vodou do neutrální reakce. Získá se 79 g 1-amino-2,4-dibromantrachinonu vyhovující čistoty pro přípravu disperzní červeně /1-amino-2-fenoxy-4-hydroxyantrachinon/.

P ř í k l a d 3

Vodná pasta směsi nedobromovaných aminoantrachinonů s obsahem 70 g sušiny se důkladně rozmíchá v 500 ml vody. Pro lepší dispergaci se přidají 4 g Kartamolu NHO /dispergátor na bázi dinaftyl-metanu/.

K dokonale rozmíchané suspenzi se přidá 100 g 35% kyseliny chlorovodíkové a po krátkém rozmíchání se potom během 0,5 h při teplotě 20 až 30 °C dávákuje 7 až 10 ml bromu. Po nadávkování bromu se suspenze 3 h míchá při teplotě 20 až 30 °C. Po této době se k reakční suspenzi přidá 35 g 20% roztoku chlorečnanu sodného a během 3 h se reakční suspenze vyhřeje na 85 °C. Na této teplotě se udržuje ještě 3 h. K získání čistšího 1-amino-2,4-dibromantrachinonu se během 1 až 2 h při teplotě 85 °C přikape ještě 10 až 30 g 20% roztoku chlorečnanu.

Po přidavku chlorečnanu se reakční suspenze míchá ještě 3 h při 85 °C. Po skončení reakce se suspenze 1-amino-2,4-dibromantrachinonu zfiltruje. Filtrační koláč se promyje vodou do neutrální reakce. Získá se 82 g 1-amino-2,4-dibromantrachinonu.

Postupy podle příkladů 2 a 3 lze zpracovávat směs nedobromovaných aminoantrachinonů nebo i samotný 1-aminoantrachinon, a množství použitého oxidačního činidla je možno měnit podle toho, jak velké množství oxidovatelných a výše kondenzovaných nečistot zpracováváný výchozí produkt obsahuje.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy 1-amino-2,4-dibromantrachinonu bromací směsí derivátů 1-aminoantrachinonu vznikajících jako vedlejší produkt při výrobě 1-amino-2-sulfo-4-bromantrachinonu, přičemž se vodná pasta tohoto vedlejšího produktu po mechanické dispergaci bromuje v prostředí kyseliny sírové a/nebo chlorovodíkové o koncentraci 1 až 35 % hmotnostních za přítomnosti oxidačních činidel jako chlóru, chlornanu nebo chlorečnanu sodného vyznačený tím, že se oxidační činidlo přidává v množství o 30 až 250 %, s výhodou o 80 až 120 % vyšším, než je množství teoreticky potřebné k uvolnění bromu ze vznikajícího bromovodíku.