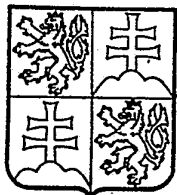


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 273 428

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 8253 - 88.H

(22) Přihlášeno 14 12 88

(40) Zveřejněno 12 07 90

(45) Vydáno 03 02 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 309/38

(75) Autor vynálezu

SLAVÍK VLASTIMIL ing. CSc.,
OBRUBA KAREL ing. CSc.,
ŠVESTKOVÁ JITKA, PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy 4,4'-diamino-1,1'-diantrachinonyl-
-3,3'-disulfonové kyseliny

(57) Postup je založen na reakci 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonové kyseliny s práškovitou mědí v kyselém prostředí. Vymezuje podmínky reakce zaručující optimální aciditu reakční směsi v rozhodující fázi reakce. Spočívá v tom, že se kyselina 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonová přidává k vodné suspenzi práškovité mědi okyselené na přesnou hodnotu pH z rozmezí 2,0-3,5. Výhodná provedení zahrnují přípravu suspenze práškovité mědi v inertní atmosféře, předehřátí reakčních komponent na reakční teplotě a udržování konstantního pH během reakce.

Vynález se týká způsobu přípravy 4,4'-diamino-1,1'-diantrachinonyl-3,3'-disulfonové kyseliny a jejích solí, meziproductů pro přípravu barviv a pigmentů. Bylo popsáno několik postupů syntézy látek uvedeného typu, průmyslový význam má metoda uvedená ve britském patentu 926 514. Podle tohoto postupu se 4,4'-diamino-1,1'-diantrachinonyl-3,3'-disulfonová kyselina připravuje reakcí 1-amino-4-bromatrachinon-2-sulfonové kyseliny, respektive její soli s jemně práškovitou mědí nebo kysličníkem měďným v kyselém prostředí při teplotě 50 až 100 °C. Praktickým ověřením popsaného postupu bylo zjištěno, že nedává reprodukovatelné výtěžky. Jednou z možných příčin kolísání výtěžků je fyzikální forma použité práškovité mědi. Dalším důvodem jsou vedlejší reakce kyseliny 1-amino-4-bromatrachinon-2-sulfonové, zejména dehalogenace na 1-aminoantrachinon-2-sulfonovou kyselinu. Podíl vedlejších reakcí je výrazně závislý na aciditě reakční směsi v rozhodující fázi reakce. Jak bylo ověřeno, již rozdíl několika desetín pH zřetelně negativně ovlivňuje výtěžek. pH reakční směsi se za podmínek reakce s časem mění v důsledku oxidace jemných částic mědi vzdušným kyslíkem, spojené s úbytkem hydroxoniových iontů ze směsi a v důsledku hydrolytických procesů probíhajících s účastí bromidu měďného, vznikajícího při hlavní reakci. Průběh změn pH během procesu je závislý na řadě náhodných faktorů, například na stupni povrchové oxidace práškovité mědi, aciditě technologické vody, zbytkovém obsahu acidobazických látek ve výchozí surovině a podobně. Přitom relativně malé množství příměsí má značný vliv, protože závislost pH na množství přítomné kyseliny je v této oblasti strmá, protože systém není pufován.

Způsob provedení reakce kyseliny 1-amino-4-bromatrachinon-2-sulfonové (dále kyselina bromaminová) s práškovitou mědí v kyselém prostředí při teplotě 50 až 100 °C, zaručující optimální aciditu v rozhodující fázi reakce je podstatou tohoto vynálezu. Spočívá v tom, že vodná suspenze práškovité mědi se okyselí na přesnou optimální hodnotu pH, která v závislosti na uspořádání leží mezi hodnotou 2,0 a 3,5 a k takto okyselené suspenzi se přidá bromaminová kyselina. Optimální uspořádání zahrnuje při přípravě suspenze práškovité mědi práci v inertní atmosféře, okyselení při reakční teplotě a přidávání bromaminové kyseliny ve formě roztoku nebo suspenze, vyhřáté na reakční teplotu a okyselené na pH stejné nebo blízké pH suspenze mědi. Výhodné je dále udržování pH na konstantní úrovni přidavky kyseliny a případně přidavek látek, stabilizujících původní pH.

Inertní atmosféra zabraňuje oxidaci mědi vzdušným kyslíkem. Tím nejen omezuje nekontrolovatelné změny pH reakční směsi, ale eliminuje i neúčelné ztráty tohoto reakčního činidla. Při pečlivé práci v uzavřené aparatuře a dodržení minimálních časových rozdílů mezi dobou okyselení suspenze a začátkem reakce /dobou přidavky bromaminové kyseliny/ lze sice použít inertní atmosféry zcela nebo zčásti vypustit, důsledná inertizace, včetně vypuzení rozpuštěného a adsorbovaného kyslíku z obou reakčních složek probubláním připravených suspenzí nebo roztoku inertním plynem, se jeví jako výhodnější.

Dobrych výsledků lze dosáhnout i při smísení obou složek za normální, nebo mírně zvýšené teploty a následujícím vyhřátím na reakční teplotu. Lze také dávkovat pevnou bromaminovou kyselinu, nebo její vodnou pastu jak za studena, tak za tepla. Všechny výše uvedené odchylky od optimálního postupu však snižují přesnost nastavení pH a reprodukovatelnost postupu, což při vysoké hodnotě zpracovávaných látek není žádoucí. Oddělené rozpouštění bromaminové kyseliny je výhodnější, vzhledem k menšímu mechanickému namáhání součástí systému, použitého ke kontrole a řízení acidity při reakci. Okyselení roztoku bromaminové kyseliny před smísením se suspenzí mědi pozitivně ovlivňuje průběh pH při reakci.

Jako optimální teplotu pro reakci lze doporučit 50 až 75 °C. Při jejím nastavení je nutno počítat s exotermním charakterem reakce, po smísení zahřátých reakčních složek rychle vzroste teplota o 2 až 5 °C. Při regulaci pH dávkováním kyseliny v průběhu reakce je výhodné zvolit teplotu v okolí spodní hranice udaného rozmezí, při 75 °C je průběh příliš rychlý. Pro vysoký stupeň konverze bromaminové kyseliny na žádaný produkt je určujícím

faktorem způsob okyselení a acidita reakční směsi v rozhodující fázi reakce, tj. během jejích prvních minut. Vzhledem k tomu, že při reakci pH narůstá, je důležitá nejen počáteční hodnota, ale i její změna, která pokud není použita regulace závisí na tom, do jaké míry je systém stabilizován respektive pufrován přítomnými látkami. Pufrování však není jednoduchou záležitostí, protože přítomnost solí ovlivňuje průběh a účinnost izolace produktu, některé anionty působí na průběh pH nežádoucím způsobem nebo jako inhibitory syntézy a zejména je účinnost pufrů ovlivňována sekundárními reakcemi vznikajícími sloučeninami mědi. Z použitelného rozmezí pH 2 až 3,5 se jako optimální jeví z hlediska výtěžku 4,4'-diamino-1,1'-diantrachinonyl-3,3'-disulfonové kyseliny pH 2,2-3,0, nižší hranice jako počáteční hodnota při okyselování kyselinou sírovou a bez použití regulace. Pokud je dávkováním kyseliny sírové acidita regulována, je výhodnější pracovat při pH na úrovni vyšší hranice zúženého rozmezí. K potlačení nárůstu pH v průběhu reakce se osvědčil například přídavek síranu měďnatého. Při použití odlišných reakčních systémů například jiných kyselin k okyselování a jiných stabilizátorů pH, v přítomnosti jiných aniontů než SO_4^{2-} ve výchozí směsi, je nutno optimální hodnotu pH ověřit experimentálně.

V oblasti vyšší acidity /pH menší než 2,2/ se výrazně uplatňuje dehalogenace výchozí látky, její rychlost se zvyšováním acidity stoupá. Důvodem pro volbu podmínek z této oblasti může být snazší izolace produktu, potom je však nutno volit co nejvyšší nadbytek práškovité mědi, aby se neomezovala rychlost reakce hlavní.

Při zvyšování počáteční hodnoty pH nad 2,5 se zřetelněji uplatňuje hydrolýza bromu bromaminové kyseliny, spojená se vznikem 1-amino-4-hydroxyantrachinon-2-sulfonové kyseliny. I když tato vedlejší reakce po kvantitativní stránce nepředstavuje tak významný podíl, jako dehalogenace v kyselé oblasti, má přítomnost uvedené nečistoty značný negativní vliv na průběh izolace produktu z reakční směsi. K eliminaci tohoto vlivu je nutno použít filtračních přísad (karborafinu, křemeliny, účinný je i nadbytek práškovité mědi).

Konverzi výchozí látky na žádaný produkt pozitivně ovlivňuje zvýšení koncentrace výchozí látky v reakční směsi. Při větším zvyšování koncentrace je třeba reakční směs před filtrací naředit.

Výhodou postupu podle vynálezu je, že při jeho využití lze i ve výrobním měřítku reprodakovatelně dosáhnout výtěžků vyšších než 92 % teorie, a to po 1. vysolení i při použití dostupné práškovité elektrolytické mědi a při její minimální spotřebě. Výhodami jsou dále skutečnosti, že postup je vhodný pro uplatnění automatizačních prvků a že reprodukovatelnost postupu umožňuje dosažení časových a energetických úspor. Z ekologického hlediska je výhodné snížení obsahu vedlejších produktů reakce v odpadních filtrátech.

Příklad 1

V uzavřené nádobě, opatřené míchadlem, teploměrem, měrnými elektrodami pH-metru, přívodem dusíku /pod hladinu/ a odvěšňovacím otvorem byla za stálého probublávání dusíkem zahřáta voda /210 dílů/ na 75 °C. Byla přidána práškovitá elektrolytická měď /19,1 dílu/ a 10 % kyselina sírová /2,4 dílu/, takže pH suspenze po cca 1 minutě míchání bylo 2,65. K této suspenzi byl najednou přilít roztok technické bromaminové kyseliny /45,9 dílu 88 % sodné soli 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonové kyseliny, tj. 40,4 dílu 100 % látky/, ohřátý na 75 °C, okyselený 10 % kyselinou sírovou /1 díl/ na pH 2,69 probublávaný dusíkem. Po smíchání vystoupilo pH směsi rychle na 3,19, směs byla udržována 60 minut na původně nastavené teplotě /po této době bylo naměřeno pH 3,35/ a při ní byla také reakční směs /po chromatografické kontrole úplnosti zreagování/ alkalizována roztokem hydroxidu sodného $\text{c} / \text{NaOH} / = 2,5 \text{ mol. l}^{-1}$ /42,6 dílu/, na výsledné pH 9,5. Po 30 minutách dalšího míchání a udržování pH dalšími přídávky alkalií, byla teplota zvýšena na 90 °C a roztok produktu byl odfiltrován. Koláč byl promyt horkou vodou a promývací kapalina byla připojena k filtrátu. Získaný roztok /850 dílů/ byl znovu ohřát na 90 °C, byl přidán síran sodný /17 dílů/. Samovolným

ochlazením za míchání vyloučená sodná sůl 4,4'-diamino-1,1'-diantrachinonyl-3,3'-disulfonové kyseliny byla odfiltrována, koláč byl promyt 2 % roztokem síranu sodného a usušen při 80 °C. Bylo získáno 32,5 dílu produktu, podle analýzy 92,4 % /produkt je převážně ve formě hydrátu/, tj. 92,6 % teoretického výtěžku, obsah nečistot antrachinonového typu byl menší než 0,1 %.

Provedení syntéz dalších příkladů bylo analogické, nejdůležitější odchylné hodnoty a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Příklad číslo	Počáteční pH		Hmotnost g	Produkt	
	Bromaminová kys.	Měď		Obsah %	Výtěžek %th
2	1,68	1,71	29,9	92,4	85,2
3	1,95	1,95	31,2	93,4	89,9
4	2,21	2,22	33,1	92,1	94,0
5	2,46	2,49	33,5	93,9	97,0
6 ^a	2,70	2,80	34,0	89,9	94,3
7	2,94	2,85	32,2	92,7	92,1
8	3,19	3,23	31,3	92,8	89,6
9 ^b	3,18	3,25	31,1	93,5	89,7
10	3,75	3,65	31,1	93,8	90,0
11 ^c	2,49	2,50	32,9	92,8	94,2
12 ^d	2,92	2,60	33,6	92,4	95,7
13 ^e	3,25	2,67	32,1	94,2	93,3

a K okyselené suspenzi mědi byl přidán roztok 20,4 dílů $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ v 80 dílech vody

b Kyselina sírová byla nahrazena kyselinou fosforečnou

c Přídavky kyseliny sírové bylo pH v průběhu reakce udržováno na hodnotě $2,5^{+0,1}$

d Přídavky kyseliny sírové bylo pH v průběhu reakce udržováno na hodnotě $2,9^{+0,1}$, počáteční pH suspenze mědi bylo nastaveno na nižší hodnotu k eliminaci rychlé počáteční změny

e Přídavky kyseliny sírové bylo pH v průběhu reakce udržováno na hodnotě $3,3^{+0,1}$, počáteční pH suspenze mědi bylo nastaveno na nižší hodnotu k eliminaci rychlé počáteční změny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy 4,4'-diamino-1,1'-diantrachinonyl-3,3'-disulfonové kyseliny a jejich solí reakcí 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonové kyseliny s práškovitou mědí v kyselém prostředí při teplotě 50 až 100 °C, vyznačující se tím, že se kyselina 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonová přidává k vodné suspenzi práškovité mědi okyselené přesně na hodnotu z rozmezí pH 2,0 až 3,5.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se okyselení suspenze provede v inertní atmosféře a při reakční teplotě 50 až 100 °C.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se kyselina 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonová přidává do reakce ve formě vodného roztoku nebo suspenze zahřáté na reakční teplotu a okyselené na pH 2,0 až 3,5.
4. Způsob podle bodů 1, 2 a 3, vyznačující se tím, že během reakce se udržuje pH přídavky kyseliny na původně nastavené úrovni.