(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/085190 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C07C 315/06, 317/36

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002054

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Februar 2005 (26.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 010 950.8 3. März 2004 (03.03.2004) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SOMOGYI, Laszlo** [HU/DE]; Mainstr. 12, 67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR PROCESSING ß-SULPHATOETHYLSULPHONYLANILINE-2-SULPHONIC ACID

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR AUFARBEITUNG VON ß-SULFATOETHYLSULFONYLANILIN-2-SULFONSÄURE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for processing ß-sulphatoethylsulphonylaniline-2-sulphonic acid which is present as a solution in an aqueous sulphuric acid. In a first step, the ß-sulphatoethylsulphonylaniline-2-sulphonic acid is precipitated, separated and dissolved in water by adding (earth)alkali and/or ammonium salts, or the sulphuric acid is precipitated by adding calcium salts, the calcium sulphate thus arising is optionally separated, and in a second step, the solution thus arising is adjusted to a pH value of between 1 and 5 by adding (earth)alkali or ammonium hydroxide, carbonate, hydrogen carbonate and/or acetate, the existing calcium sulphate is separated, and the ß-sulphatoethylsulphonylaniline-2-sulphonic acid is isolated from the solution and the thus produced ß-sulphatoethylsulphonylaniline-2-sulphonic acid.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Aufarbeitung von ß-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure das als Lösung in wässriger Schwefelsäure vorliegt, wobei man in einem ersten Schritt die ß-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure durch Zugabe von (Erd)alkali- und/oderAmmoniumsalzen ausfällt, abtrennt und in Wasser löst, oder die Schwefelsäure durch Zugabe von Calciumsalzen ausfällt, das entstehende Calciumsulfat gegebenenfalls abtrennt, und in einem zweiten Schritt die entstandene Lösung durch Zugabe von (Erd-)alkali- oder Ammoniumhydroxid, -carbonat, -hydrogencarbonat und/oder -acetat auf einen pH-Wert zwischen 1 und 5 einstellt, noch vorhandenes Calciumsulfat abtrennt, und die ß-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure aus der Lösung isoliert und die so herstellbare ß-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure.

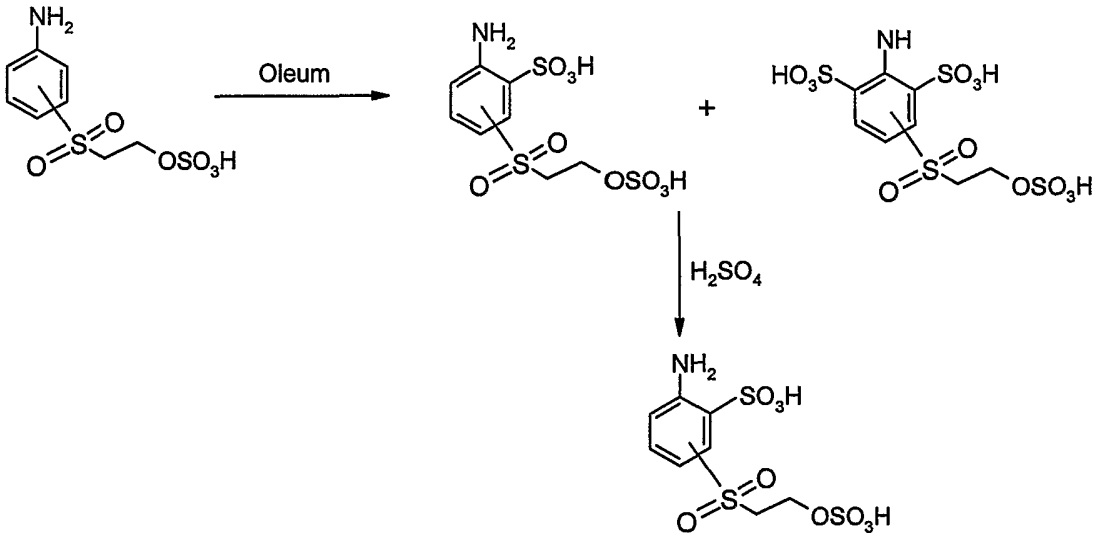
WO 2005/085190 A1

Verfahren zur Aufarbeitung von β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von β-Sulfatoethylsulfonyl anilin-2-sulfonsäure das als Lösung in wässriger Schwefelsäure vorliegt.

β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure wird häufig als Rohstoff zur Herstellung von Azofarbstoffen eingesetzt. Dazu muss dieser Rohstoff in hoher Reinheit vorliegen. Ein gängiges Verfahren zur Herstellung von β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure ist aus DE-A 2 538 723 bekannt. Danach wird die entsprechende β-Sulfatoethylsulfonyl-anilin-2,6-disulfonsäure, die aus β-Sulfatoethylsulfonylanilin durch Behandlung mit Oleum erhältlich ist, in üblicherweise 30 bis 96.-%iger Schwefelsäure bei Temperaturen von im allgemeinen 80 bis 140 °C behandelt. Dabei wird ein Sulfonsäurerest abgespalten.



Anschließend wird die erhaltene Sulfierungsschmelze auf Eis gegeben.

Zur Aufarbeitung der β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure aus dieser wässrigen schwefelsauren Lösung wird zunächst die überschüssige Schwefelsäure mit Alkali- oder Erdalkalihydroxiden bzw. –carbonaten neutralisiert. Aus dieser neutralen Lösung wird die Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure durch Aussalzen mit Alkalihalogeniden oder durch Sprühtrocknen isoliert. In Beispiel 7 wird so gearbeitet, dass die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure mit Calciumcarbonat abgestumpft und der Rest mit Soda auf einen pH-Wert von 6 neutralisiert wird. Bei dieser Verfahrensweise ist jedoch die Produktreinheit verbesserungsbedürftig.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das Aufarbeitungsverfahren zu verbessern. So wird in EP-A 753 509 offenbart, dass man aus der wässrigen schwefelsauren Lösung direkt die β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2,6-disulfonsäure durch Zugabe von Kaliumchlorid ausfällen kann. Bei diesem Verfahren erhält man jedoch ein Produkt, das nicht lagerstabil ist und sich somit nur bedingt zur Herstellung von hochwertigen Azoreaktivfarbstoffen eignet. Die im Beispiel erwähnte Umkristallisation des ausgefällten Produktes führt weiterhin zu nicht unerheblichen Verlusten an Wertprodukt und ist damit unwirtschaftlich.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem in technisch einfacher Weise β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure aus schwefelsaurer wässriger Lösung als lagestabiles, reines Produkt ohne wesentliche Verluste hergestellt werden kann.

Demgemäss wurde ein Verfahren zur Aufarbeitung von β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure das als Lösung in wässriger Schwefelsäure vorliegt gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- in einem ersten Schritt das β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure durch Zugabe von (Erd)alkali- und/oder Ammoniumsalzen ausfällt, abtrennt und in Wasser löst, oder die Schwefelsäure durch Zugabe von Calciumsalzen ausfällt, das entstehende Calciumsulfat gegebenenfalls abtrennt, und

- in einem zweiten Schritt die entstandene Lösung durch Zugabe von (Erd-)alkali- oder Ammoniumhydroxid, -carbonat, —hydrogencarbonat und/oder -acetat auf einen pH-Wert zwischen 1 und 5 einstellt, noch vorhandenes Calciumsulfat abtrennt, und die β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure aus der Lösung isoliert.

Weiterhin wurde die so herstellbare β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure gefunden.

Unter β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure wird im Sinne dieser Patentanmeldung die 5-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure und insbesondere die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure verstanden, und zwar sowohl die freie Säure als auch ihre Salzformen wie Mono- oder Di-Alkali-, Mono- oder Di-Ammonium- bzw. Erdalkalisalze mit gleichen oder verschiedenen Gegenionen.

Das erfindungsgemäße Verfahren setzt an bei einer wässrigen schwefelsauren Lösung von β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure mit einer Konzentration von im allgemeinen 1 bis 30 Gew.-%, in vielen Fällen 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-% β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure und üblicherweise 1 bis 80, in vielen Fällen 5 bis 50 Gew.-% Schwefelsäure. Solche Lösungen sind beispielsweise durch die Sul-

fierung von β-Sulfatoethylsulfonylanilin oder durch die Desulfierung von β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2,6-disulfonsäure erhältlich.

Der erste Schritt dient dazu, die β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure von der Schwefelsäure zu trennen.

Zur Ausfällung der β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure kommen Erdalkali-, Alkali-, Ammoniumsalze oder Mischungen daraus, vorzugsweise Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumsalze, insbesondere Natriumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat oder Mischungen daraus in Frage. Die Mengen können in weiten Bereichen variiert werden, üblicherweise verwendet man 1 bis 10 , insbesondere 2 bis 6 Moläquivalente. Die Produktabtrennung ist nicht kritisch, sie kann mit üblichen Apparaten wie Filterpressen, Rührdrucknutschen, Ultrafiltrationsanlagen oder Bandfiltern durchgeführt werden.

Das nachfolgende Auflösen des abgetrennten Produktes in Wasser ist ebenfalls unkritisch, es kann bei Raumtemperatur, bevorzugt jedoch unter Kühlung bei 0 bis 20°C oder am einfachsten durch Eintragen in üblicherweise 1 bis 20 Liter, in vielen Fällen 1 bis 10 Liter Eiswasser pro Mol Produkt ausgeführt werden.

Es ist ebenfalls möglich, im ersten Schritt die Schwefelsäure durch Zugabe von Calciumsalzen wie Calciumcarbonat und/oder Calciumoxid auszufällen. Üblicherweise setzt man solche Mengen an Calciumsalzen ein, dass der pH-Wert sich auf 0 bis 2 einstellt.

Die Abtrennung des Calciumsulfates ist nicht kritisch, sie kann im ersten Schritt erfolgen oder im zweiten Schritt nach der Einstellung des gewünschten pH-Wertes. Üblicherweise werden Apparaten wie Filterpressen, Rührdrucknutschen, Ultrafiltrationsanlagen oder Bandfiltern eingesetzt.

Diese Lösung wird im zweiten Schritt durch Zugabe von Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumhydroxid, -carbonat, –hydrogencarbonat, -acetat oder Mischungen daraus, insbesondere Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonat, beispielsweise Soda oder Natriumhydrogencarbonat auf einen pH-Wert von 1 bis 5, insbesondere 2 bis 4, eingestellt.

Die anschließende Isolierung der β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure ist nicht kritisch und kann durch Ausfällen, Eindampfen oder Sprühtrocknung geschehen. Die Ausfällung und die Isolierung des Produktes kann wie oben beschrieben gestaltet werden. Das Eindampfen geschieht im allgemeinen in bekannten Vakuumtrockenschränken bei einer Temperatur von 30 bis 70, insbesondere 35 bis 55 °C, die in vielen Fällen vorteilhafte Sprühtrocknung in üblichen Sprühtrocknungstürmen.

Das Verfahren hat viele Vorteile. Man spart große Mengen an Nebenprodukten und Abwärme und erhält in hoher Ausbeute ein reines Produkt mit ausgewogenen Verwendungseigenschaften.

Beispiele:

Vergleichsversuch 1 (EP 753 509)

In eine Vorlage aus 437 g 20.-%igem Oleum werden bei Raumtemperatur beginnend 142 g = 0,485 Mol 4-β-Sulfatoethylsulfonyl-anilin eingetragen; wobei die Temperatur auf 50°C ansteigt. Anschließend erwärmt man die Lösung 3 Stunden auf 115 ±2°C. Die Sulfierung wird auf 70 bis 80°C abgekühlt. Man tropft dann 42 g 50 gew.-%ige Schwefelsäure ein, wobei die Temperatur nicht über 100°C ansteigen soll. Anschließend erwärmt man zehn Stunden auf 95 bis 100°C.

Die Schmelze wird auf 40 bis 50°C abgekühlt und unter Kühlung von außen auf ein Gemisch von 700g Eiswasser gegeben. Dabei soll die Temperatur nicht über 20°C ansteigen. Zu der resultierenden klaren Lösung werden 75 g = 1,0 Mol Kaliumchlorid gegeben. Man rührt drei Stunden nach und saugt das ausgeschiedene Reaktionsprodukt ab.

Das Produkt wird durch Umkristallisation gereinigt: in 200 ml Wasser suspendiert, auf 70°C geheizt, dann in 100 ml-Portionen 500 ml 70°C heißes Wasser zugegeben bis alles gelöst ist. Die Mischung wird mit Eisbad auf 0 – 5° abgekühlt, der ausgefallene Rückstand abgesaugt und getrocknet. Der Rückstand wiegt 93,6 g und ist 79,2.-%ig bezogen auf Mol 361 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure. Ausbeute: 41%

Beispiel 2

In eine Vorlage aus 437 g 20.-%igem Oleum werden bei Raumtemperatur beginnend 142 g = 0,485 Mol 4-β-Sulfatoethylsulfonyl-anilin eingetragen; wobei die Temperatur auf 50°C ansteigt. Anschließend erwärmt man die Lösung 3 Stunden auf 115 ±2°C.

Die Sulfierung wird auf 70 bis 80 °C abgekühlt. Man tropft dann 42 g 50 gew.-%ige Schwefelsäure ein, wobei die Temperatur nicht über 100°C ansteigen soll. Anschließend erwärmt man zehn Stunden auf 95 bis 100°C.

Die Schmelze wird auf 40 bis 50°C abgekühlt und unter Kühlung von außen auf ein Gemisch von 700g Eiswasser gegeben. Dabei soll die Temperatur nicht über 20°C ansteigen. Zu der resultierenden klaren Lösung werden 33,6 g = 0,45 mol Kaliumchlorid zugegeben, gefolgt mit der Zugabe von drei mal 0,833 mol (48,7 g) Natriumchlorid, jeweils eine halbe Stunde nachgerührt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und

in 1200 ml Wasser bei 15°C gelöst. Der pH-Wert der Lösung wird mit portionsweise zugegebenem Soda auf 3,0 eingestellt. Die Reaktionslösung wird bei 50°C im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wiegt 412 g und ist 38.-%ig bezogen auf Mol 361 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure. Ausbeute: 87%

Beispiel 3

4 Mol (1171 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonyl-anilin (96.-%ig) wird in 2100 g 96 gew.-%ige Schwefelsäure eingetragen, wobei die Temperatur auf 35°C steigt. Anschließend gibt man 1660 g Oleum 65% zu, wobei die Temperatur auf 80°C steigt. Die Mischung wird auf 115°C geheizt und 3 Stunden bei 115°C gerührt. Nach Abkühlen auf 65°C wird 175 g Eis zugegeben, wobei die Temperatur auf 90°C steigt. Die Reaktionsmischung wird auf 95°C geheizt und 10 Stunden bei 95°C gerührt. 5800 g Eis wird vorgelegt und die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung unter Eisbadkühlung so zulaufen lassen, dass die Temperatur nicht über 20°C steigt. Anschließend wird drei mal 5,128 mol (300 g) Natriumchlorid zugegeben und jeweils eine Stunde nachgerührt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und in Eiswasser (1538 g Eis; 7600 ml Wasser) bei 12°C gelöst. Der pH-Wert der Lösung wird mit portionsweise zugegebenem Soda auf 3,0 eingestellt. Die Temperatur steigt dabei auf 24°C. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag sprühgetrocknet. Der Rückstand wiegt 2155 g und ist 47.-%ig bezogen auf Mol 361 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure. Ausbeute: 70 %

Beispiel 4

4 Mol (1171 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonyl-anilin (96.-%ig) wird in 2100 g 96 gew.-%ige Schwefelsäure eingetragen; wobei die Temperatur auf 35°C steigt. Anschließend gibt man 1660 g Oleum 65% zu, wobei die Temperatur auf 80°C steigt. Die Mischung wird auf 115°C geheizt und 3 Stunden bei 115°C gerührt. Nach Abkühlen auf 65°C wird 175 g Eis zugegeben, wobei die Temperatur auf 90°C steigt. Die Reaktionsmischung wird auf 95°C geheizt und 10 Stunden bei 95°C gerührt. 5800 g Eis wird vorgelegt und die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung unter Eisbadkühlung so zulaufen lassen, dass die Temperatur nicht über 20°C steigt. Anschließend wird drei mal 5,128 mol (300 g) Natriumchlorid zugegeben und jeweils eine Stunde nachgerührt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und in Eiswasser (1538 g Eis; 7600 ml Wasser) bei 12°C gelöst. Der pH-Wert der Lösung wird mit portionsweise zugegebenem Soda auf 3,0 eingestellt. Die Temperatur steigt dabei auf 22°C. Die Lösung wird übers Wochenende bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird 1500 g NaCl zugegeben, wodurch das Produkt ausgesalzen wird. Nach Absaugen und Trocknen wiegt der Rückstand 2094,8 g und ist 52,5.-%ig bezogen auf Mol 361 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure. Ausbeute: 76 %

Beispiel 5

Zu einer Mischung aus 1 mol (361 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 542 g Schwefelsäure und 386 g Wasser wird 2 mol (150 g) KCl in drei Portionen zugegeben und jeweils eine Stunde nachgerührt. Dabei fällt die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure als di-Kaliumsalz aus. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und in 2600 g Eiswasser bei 15°C suspendiert. Der pH-Wert der Mischung wird durch langsame Zugabe von 10 Gew.-%iger NaOH Lösung auf 5 eingestellt, wobei die Temperatur auf 25°C steigt. Anschließend wird die Lösung ultrafiltriert und das Produkt durch Sprühtrocknung isoliert.

Beispiel 6

Zu einer Mischung aus 1 mol (361 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 1125 g Schwefelsäure und 3014 g Wasser wird 9 mol (531 g) NaCl in drei Portionen zugegeben und jeweils eine Stunde nachgerührt. Dabei fällt die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure als di-Natriumsalz aus. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und in 3300 g Eiswasser bei 12°C suspendiert. Der pH-Wert der Mischung wird durch langsame Zugabe von 10 Gew.-%iger NaOH Lösung auf 4 eingestellt, wobei die Temperatur auf 23°C steigt. Anschließend wird die Lösung eingedampft.

Beispiel 7

Zu einer Mischung aus 2 mol (722 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 10100 g Schwefelsäure und 3600 g Wasser wird 5 mol (710 g) Na_2SO_4 in drei Portionen zugegeben und jeweils eine Stunde nachgerührt. Dabei fällt die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure als di-Natriumsalz aus. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und in 18000 g Eiswasser bei 12°C suspendiert. Der pH-Wert der Mischung wird durch langsame Zugabe von K_2CO_3 auf 3 eingestellt, wobei die Temperatur auf 25°C steigt. Anschließend wird die Lösung sprühgetrocknet.

Beispiel 8

Zu einer Mischung aus 1 mol (361 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 988 g Schwefelsäure und 1250 g Wasser wird 4 mol (696 g) K_2SO_4 in drei Portionen zugegeben und jeweils eine Stunde nachgerührt. Dabei fällt die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure als di-Kaliumsalz aus. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und in 18000 g Eiswasser bei 8°C suspendiert. Der pH-Wert der Mischung wird durch langsame Zugabe von $KHCO_3$ auf 2 eingestellt, wobei die Temperatur auf 15°C steigt. Anschließend wird das Produkt durch Zugabe von 950 g KCl ausgesalzen, abgesaugt und getrocknet.

Beispiel 9

Zu einer Mischung aus 1 mol (361 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 1080 g Schwefelsäure und 809 g Wasser wird 6 mol (354 g) NaCl in drei Portionen zugegeben und jeweils eine Stunde nachgerührt. Dabei fällt die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure als di-Natriumsalz aus. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und in 4200 g Eiswasser bei 14°C suspendiert. Der pH-Wert der Mischung wird durch langsame Zugabe von $NaHCO_3$ auf 1 eingestellt, wobei die Temperatur auf 22°C steigt. Anschließend wird das Produkt durch Zugabe von 882 g NaCl ausgesalzen, abgesaugt und getrocknet.

Beispiel 10

Zu einer Mischung aus 1 mol (361 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 1580 g Schwefelsäure und 5260 g Wasser wird 1 mol (174 g) K_2SO_4 und 4 mol (568 g) Na_2SO_4 zugegeben und jeweils eine Stunde nachgerührt. Dabei fällt die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure aus. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und in 4200 g Eiswasser bei 15°C suspendiert. Der pH-Wert der Mischung wird durch langsame Zugabe von Na-Acetat auf 3 eingestellt, wobei die Temperatur auf 25°C steigt. Anschließend wird die Lösung sprühgetrocknet.

Beispiel 11

Zu einer Mischung aus 1 mol (361 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 864 g Schwefelsäure und 6000 g Wasser wird 650 g $CaCO_3$ zugegeben gefolgt mit der Zugabe von Soda, bis der pH-Wert 3 beträgt. Die Temperatur wird unter 20°C gehalten. Das ausgefallene Calciumsulfathalbhydrat wird abgesaugt und die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure als di-Natriumsalz durch Sprühtrocknung der Filtratlösung isoliert.

Beispiel 12

Zu einer Mischung aus 1 mol (361 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 900 g Schwefelsäure und 16700 g Wasser wird 680 g $CaCO_3$ zugegeben gefolgt mit der Zugabe von K_2CO_3, bis der pH-Wert 1 beträgt. Die Temperatur wird unter 60°C gehalten. Das ausgefallene Calciumsulfathalbhydrat wird abgesaugt und die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure als di-Kaliumsalz durch Eindampfen der Filtratlösung isoliert.

Beispiel 13

Zu einer Mischung aus 1 mol (361 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 860 g Schwefelsäure und 5800 g Wasser wird 650 g $CaCO_3$ zugegeben gefolgt mit der Zugabe von $NaHCO_3$, bis der pH-Wert 2 beträgt. Die Temperatur wird unter 40°C gehalten. Das ausgefallene Calciumsulfathalbhydrat wird abgesaugt und die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure als di-Natriumsalz durch Sprühtrocknung der Filtratlösung isoliert.

Beispiel 14

Zu einer Mischung aus 0,5 mol (180,5 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 433 g Schwefelsäure und 1200 g Wasser wird 350 g $CaCO_3$ zugegeben gefolgt mit der Zugabe von $KHCO_3$, bis der pH-Wert 4 beträgt. Die Temperatur wird unter 35°C gehalten. Das ausgefallene Calciumsulfathalbhydrat wird abgesaugt und die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure durch Zugabe von 680 g KCl ausgesalzen, abgesaugt und getrocknet.

Beispiel 15

Zu einer Mischung aus 2 mol (722 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 1680 g Schwefelsäure und 2400 g Wasser wird 1300 g $CaCO_3$ zugegeben gefolgt mit der Zugabe von 10 Gew.-%iger NaOH Lösung, bis der pH-Wert 5 beträgt. Die Temperatur wird unter 25°C gehalten. Das ausgefallene Calciumsulfathalbhydrat wird abgesaugt und die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure durch Zugabe von 1450 g NaCl ausgesalzen, abgesaugt und getrocknet.

Beispiel 16

Zu einer Mischung aus 1 mol (361 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 871 g Schwefelsäure und 6100 g Wasser wird 740 g $CaCO_3$ zugegeben. Das ausgefallene Calciumsulfathalbhydrat wird abgesaugt und der pH-Wert der Filtratlösung wird durch der Zugabe von Na-Acetat auf 3 angehoben. Die Temperatur wird unter 20°C gehalten. Die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure wird als di-Natriumsalz durch Sprühtrocknung der Filtratlösung isoliert.

Beispiel 17

Zu einer Mischung aus 1 mol (361 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 885 g Schwefelsäure und 2350 g Wasser wird 725 g $CaCO_3$ zugegeben. Das ausgefallene Calciumsulfathalbhydrat wird abgesaugt und der pH-Wert der Filtratlösung wird durch der Zugabe von Soda auf 4 angehoben. Die Temperatur wird unter 28°C gehal-

ten. Die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure wird als di-Natriumsalz durch Eindampfen der Filtratlösung isoliert.

Beispiel 18

Zu einer Mischung aus 1 mol (361 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 885 g Schwefelsäure und 2350 g Wasser wird bei 25°C $CaCO_3$ zugegeben, bis der pH-Wert auf 3 eingestellt ist. Das ausgefallene Calciumsulfathalbhydrat wird abgesaugt und die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure wird als Calciumsalz durch Sprühtrocknung der Filtratlösung isoliert.

Beispiel 19

Zu einer Mischung aus 1 mol (361 g) 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, 988 g Schwefelsäure und 1250 g Wasser wird 8 mol (428 g) NH_4Cl in drei Portionen zugegeben und jeweils eine Stunde nachgerührt. Dabei fällt die 4-β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure als di-Ammoniumsalz aus. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und in 3600 g Eiswasser bei 8°C suspendiert. Der pH-Wert der Mischung wird durch langsame Zugabe von $(NH_4)_2CO_3$ auf 2 eingestellt, wobei die Temperatur auf 15°C steigt. Anschließend wird das Produkt durch Sprühtrocknung isoliert..

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung von β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, das als Lösung in wässriger Schwefelsäure vorliegt, dadurch gekennzeichnet, dass man

in einem ersten Schritt das β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure durch Zugabe von (Erd)alkali- und/oder Ammoniumsalzen ausfällt, abtrennt und in Wasser löst, oder die Schwefelsäure durch Zugabe von Calciumsalzen ausfällt, das entstehende Calciumsulfat gegebenenfalls abtrennt, und

in einem zweiten Schritt die entstandene Lösung durch Zugabe von (Erd-)alkali- oder Ammoniumhydroxid, -carbonat, —hydrogencarbonat und/oder -acetat auf einen pH-Wert zwischen 1 und 5 einstellt, noch vorhandenes Calciumsulfat abtrennt, und die β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure aus der Lösung isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man im ersten Schritt die β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure durch Zugabe von 1 bis 10 Moläquivalenten Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumsalz ausfällt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man im ersten Schritt als Salz Natriumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man im zweiten Schritt die β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure durch Ausfällen mit Natrium-, Kalium- und/oder Ammoniumsalzen oder durch Sprühtrocknen isoliert.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man im zweiten Schritt die β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure durch Ausfällen mit 1 bis 10 Moläquivalenten der Salze isoliert.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Natriumsalz Natriumchlorid oder Natriumsulfat und als Kaliumsalz Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat einsetzt.

7. β-Sulfatoethylsulfonylanilin-2-sulfonsäure, herstellbar durch eines der Verfahren nach Anspruch 1 bis 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C315/06 C07C317/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 21 54 943 A1 (HOECHST) 10 May 1973 (1973-05-10)	1,4-6
X	page 2; examples 1,2	7
A	EP 0 753 509 A (BAYER, ET AL.) 15 January 1997 (1997-01-15) cited in the application	1-3
X	example	7
Y	WO 96/02593 A (SANDOZ) 1 February 1996 (1996-02-01)	1,4-6
X	page 9	7
A	DE 25 38 722 A1 (HOECHST) 17 March 1977 (1977-03-17)	1,4
X	page 2	7

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 July 2005	28/07/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/002054

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 25 38 723 A1 (HOECHST) 17 March 1977 (1977-03-17) cited in the application	1
X	example 5	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/002054

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2154943 A1	10-05-1973	CH 579537 A5	15-09-1976
		GB 1380234 A	08-01-1975
		JP 48054043 A	30-07-1973
		JP 51030059 B	30-08-1976
		US 3900510 A	19-08-1975
EP 0753509 A	15-01-1997	DE 19521620 A1	19-12-1996
		DE 59606073 D1	07-12-2000
		EP 0753509 A1	15-01-1997
WO 9602593 A	01-02-1996	DE 4425222 A1	18-01-1996
		DE 4435380 A1	11-04-1996
		BR 9508283 A	23-12-1997
		CN 1152930 A ,C	25-06-1997
		DE 69522455 D1	04-10-2001
		DE 69522455 T2	18-04-2002
		WO 9602593 A1	01-02-1996
		EP 0772652 A1	14-05-1997
		ES 2162931 T3	16-01-2002
		JP 10504330 T	28-04-1998
		PT 772652 T	28-02-2002
		TR 960059 A2	21-06-1996
		US 5747657 A	05-05-1998
		ZA 9505893 A	14-01-1997
DE 2538722 A1	17-03-1977	CH 625786 A5	15-10-1981
		FR 2322135 A1	25-03-1977
		GB 1524427 A	13-09-1978
		IT 1066061 B	04-03-1985
		JP 1344051 C	29-10-1986
		JP 52033644 A	14-03-1977
		JP 61003781 B	04-02-1986
DE 2538723 A1	17-03-1977	CH 620904 A5	31-12-1980
		FR 2322136 A1	25-03-1977
		GB 1494979 A	14-12-1977
		IT 1066060 B	04-03-1985
		JP 1168573 C	30-09-1983
		JP 52033646 A	14-03-1977
		JP 57048067 B	14-10-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/002054

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C315/06 C07C317/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 21 54 943 A1 (HOECHST) 10. Mai 1973 (1973-05-10)	1,4-6
X	Seite 2; Beispiele 1,2	7
A	EP 0 753 509 A (BAYER, ET AL.) 15. Januar 1997 (1997-01-15) in der Anmeldung erwähnt	1-3
X	Beispiel	7
Y	WO 96/02593 A (SANDOZ) 1. Februar 1996 (1996-02-01)	1,4-6
X	Seite 9	7
A	DE 25 38 722 A1 (HOECHST) 17. März 1977 (1977-03-17)	1,4
X	Seite 2	7

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Juli 2005	28/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	English, R

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/002054

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 25 38 723 A1 (HOECHST) 17. März 1977 (1977-03-17) in der Anmeldung erwähnt	1
X	Beispiel 5	7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/002054

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2154943 A1	10-05-1973	CH 579537 A5	15-09-1976
		GB 1380234 A	08-01-1975
		JP 48054043 A	30-07-1973
		JP 51030059 B	30-08-1976
		US 3900510 A	19-08-1975
EP 0753509 A	15-01-1997	DE 19521620 A1	19-12-1996
		DE 59606073 D1	07-12-2000
		EP 0753509 A1	15-01-1997
WO 9602593 A	01-02-1996	DE 4425222 A1	18-01-1996
		DE 4435380 A1	11-04-1996
		BR 9508283 A	23-12-1997
		CN 1152930 A ,C	25-06-1997
		DE 69522455 D1	04-10-2001
		DE 69522455 T2	18-04-2002
		WO 9602593 A1	01-02-1996
		EP 0772652 A1	14-05-1997
		ES 2162931 T3	16-01-2002
		JP 10504330 T	28-04-1998
		PT 772652 T	28-02-2002
		TR 960059 A2	21-06-1996
		US 5747657 A	05-05-1998
		ZA 9505893 A	14-01-1997
DE 2538722 A1	17-03-1977	CH 625786 A5	15-10-1981
		FR 2322135 A1	25-03-1977
		GB 1524427 A	13-09-1978
		IT 1066061 B	04-03-1985
		JP 1344051 C	29-10-1986
		JP 52033644 A	14-03-1977
		JP 61003781 B	04-02-1986
DE 2538723 A1	17-03-1977	CH 620904 A5	31-12-1980
		FR 2322136 A1	25-03-1977
		GB 1494979 A	14-12-1977
		IT 1066060 B	04-03-1985
		JP 1168573 C	30-09-1983
		JP 52033646 A	14-03-1977
		JP 57048067 B	14-10-1982