

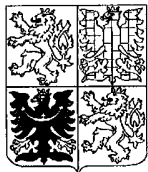
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 213

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19.01.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **20.01.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/234449**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.09.2000**
(Věstník č. 9/2000)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 245/20

C 07 C 245/02

C 09 B 29/045

D 06 P 1/02

(71) Přihlašovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;
BAYER CORPORATION, Pittsburgh, PA, US;

(72) Původce:

Dubose John C., Summerville, SC, US;
Johnson Andrew D., Summerville, SC, US;
Murphree Samuel Shaun, Meadville, PA, US;
Tholema Edzard Dr., Odenthal, DE;
Hoffmann Helmut, Leverkusen, DE;
Zarges Wolfgang Dr., Köln, DE;
Frank Wolfgang Dr., Köln, DE;
Burkhardt Bettina Dr., Krefeld, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby diazoniových sloučenin, chudých
na sodné ionty a jejich použití pro výrobu
azosloučenin**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu odsolení vodných suspensí,
obsahujících alespoň jednu diazoniovou sloučeninu a sodné
ionty obsahující elektrolyty, jehož podstata spočívá v tom, že
se vodná suspence permeuje přes semipermeabilní membránu.

JUDr. Václav Štěpánek
CSc.
120 20 0000, 120 20 000 5

Způsob výroby diazoniových sloučenin, chudých na sodné ionty a jejich použití pro výrobu azosloučenin

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby diazoniových sloučenin, chudých na sodné ionty, jakož i použití takto vyrobených sloučenin pro výrobu azosloučenin, obzvláště azobarviv.

Dosavadní stav techniky

Pro většinu používání barviv se vyžadují barviva s vysokou rozpustností ve vodě. Určité formy solí barviv, obsahujících sulfoskupiny nebo karboxyskupiny, jsou například hůře rozpustné než ostatní. Obzvláště těžko rozpustné jsou často odpovídající sodné soli nebo sodné smíšené soli, například sodno-draselné soli. Usiluje se proto o přípravu jiných forem solí, jako jsou například soli lithné, draselné nebo amonné. Obzvláště u relativně špatně rozpustných solí barviv je přeměna solí na odpovídající ve vodě lépe rozpustnou formu solí velmi velmi zdoluhavá, neboť se musí pracovat s vysokým zředěním, což způsobuje značné množství odpadních vod.

Proto se zkouší již pro kopulační reakci pro výrobu odpovídajících azosloučenin, obzvláště azobarviv, používat výchozí sloučeniny chudé na sodné ionty, nebo prosté sodných iontů.

Diazoniové sloučeniny, které se všeobecně vyrábějí

diazotací z odpovídajících aminů s dusitanem sodným za přítomnosti anorganických kyselin, vypadávají často jako ve vodě nerozpustné sloučeniny, které se odfiltrují a potom se promývají vodou do nepřítomnosti sodných iontů. Tento způsob je z bezpečnostně technického hlediska problematický, neboť filtrační koláč může vyschnout a při působení nárazu nebo tepla je možno očekávat explosivní rozklad diazoniových sloučenin, které jsou jak známo v suchém stavu nestabilní.

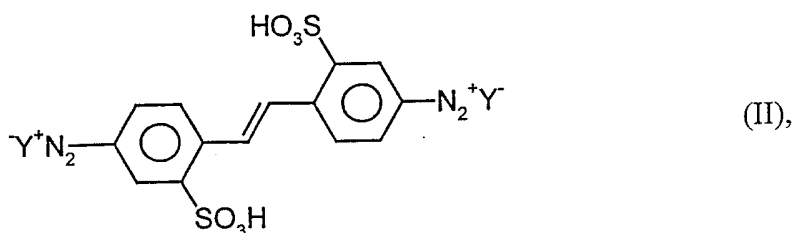
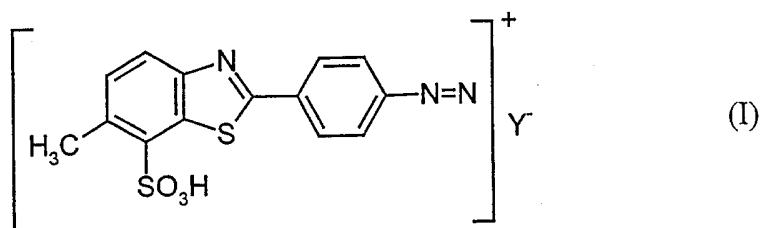
Podstata vynálezu

Nyní byl nalezen způsob, pomocí kterého jsou popsane nevýhody odstraněné.

Předmětem předloženého vynálezu tedy je způsob odsole-
ní vodných suspensí, obsahujících alespoň jednu diazoniovou
sloučeninu a sodné ionty obsahující elektrolyty, jehož pod-
stata spočívá v tom, že se vodná suspence permeuje přes
semipermeabilní membránu. Sloučeniny se mohou vyskytovat
také ve formě betainu.

Jako výhodné diazoniové sloučeniny se používají aro-
matické diazoniové sloučeniny, které obzvláště výhodně nesou
jednu nebo více sulfoskupin a/nebo karboxyskupin. Takovéto
diazoniové sloučeniny mají výhodně rozpustnost ve vodě
< 5 g/l , obzvláště < 1 g/l při 20 °C . Jako protianion-
ty jsou výhodné halogenidy, obzvláště chlorid, jakož i sí-
ran. Sloučeniny se mohou ale také vyskytovat jako betainy.

Obzvláště výhodné diazoniové sloučeniny jsou takové,
které jsou zvolené ze skupiny sloučenin vzorců I a II



příčemž

Y^- značí aniont, výhodně halogenid a síran, obzvláště Cl^- a $(\text{SO}_4^{2-})_{1/2}$,

nebo jejich betainů.

Suspense, používané pro způsob podle předloženého vynálezu, mají výhodně hodnotu pH v rozmezí 0,5 až 5, výhodně 1 až 3. Membránové odsolení se provádí výhodně při teplotě v rozmezí 5 až 70 °C, obzvláště 20 až 50 °C. Při způsobu podle předloženého vynálezu se oddělují obzvláště sodík obsahující elektrolyty, jako je chlorid sodný, síran sodný, hydrogensíran sodný nebo octan sodný. Výhodně se oddělují také další anorganické elektrolyty, pokud jsou přítomné. Výhodně mají použité vodné suspense obsah sodíkových iontů 0,2 až 5,0 % hmotnostních. Po ukončení membránového odsolení způsobem podle předloženého vynálezu mají vodné suspense obsah sodíkových iontů výhodně menší než

0,1 % hmotnostních, obzvláště menší než 0,05 % hmotnostních. Výhodně platí tyto hodnoty také pro celkový obsah anorganických elektrolytů.

Jinak se pod pojmem chudý na sodné ionty, popřípadě chudý na elektrolyt, rozumí v rámci předložené přihlášky obsah sodných iontů, popřípadě elektrolytu, nižší než 0,1 % hmotnostních, vztaženo na suspensi.

Vodné suspence, používané při způsobu podle předloženého vynálezu, odpovídají výhodně reakčním suspensím, které se získají reakcí odpovídajících aminů s dusitanem alkalického kovu v anorganických kyselinách, výhodně kyselině chlorovodíkové a/nebo sírové.

Semipermeabilní membrány, používané při způsobu podle předloženého vynálezu, jsou výhodně vyrobené z anorganických nebo organických materiálů. Jako takové přicházejí v úvahu například keramika nebo vůči kyselinám resistantní organické polymerní materiály. Membránové odsolování způsobem podle předloženého vynálezu se provádí všeobecně takzvanou cross-flow-filtrační metodou.

Pod pojmem cross-flow-filtrace se rozumí to, že proud produktu je veden tangenciálně přes povrch membrány, přičemž je vyloučena na základě střižných sil tvorba krycích vrstev nebo filtračního koláče.

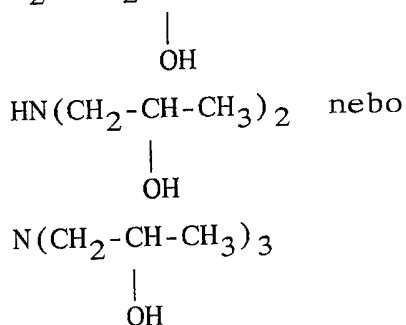
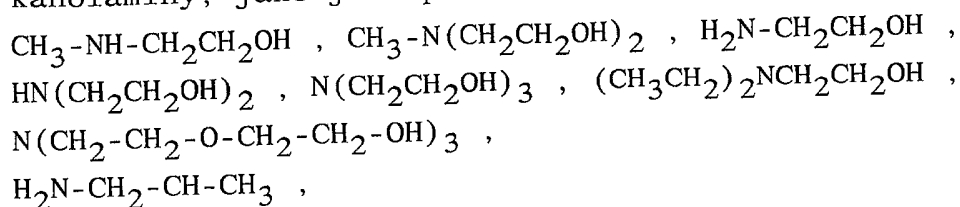
Obzvláště výhodně přicházejí při způsobu podle předloženého vynálezu v úvahu mikrofiltrační a ultrafiltrační membrány, výhodně ve formě tabulárního nebo kapilárního modulu. Jako další možné formy membrán je možno uvést spirálově svinuté nebo poduškové moduly.

Membrány se vyrábějí výhodně z anorganických materiálů (například oxid titaničitý, oxid zirkoničitý nebo oxid hlinitý) nebo z organických materiálů, jako je například polypropylen, částečně nebo úplně fluorované polymery, polyhydantoin (viz DE-A-43 38 196), polysulfony nebo polyamidy. Výhodně se používají membrány s dělící hranicí 3000 až 200000 Daltonů, výhodně 50000 až 200000 Daltonů. Jako takové přicházejí v úvahu obzvláště ultrafiltrační membrány. Rovněž výhodné membrány mají velikost pórů 0,1 až 10 μm , výhodně 0,02 až 0,2 μm . Jako takové membrány se výhodně používají mikrofiltrační membrány.

Způsob odsolování podle předloženého vynálezu se při tom může provádět buď zkoncentrováním, přičemž se suspenzi odebrá voda, nebo diafiltrací, při kterém se membránově odebrané množství permeátu opět přivádí odsolenou, obzvláště deionisovanou, vodou, chudou na sodné ionty, popřípadě prostou sodných iontů.

Výhodně se vodné suspence diazoniových sloučenin, získané způsobem podle předloženého vynálezu, používají za přítomnosti výhodně sodíku prosté base pro výrobu azosloučeniny, obzvláště azobarviva. Jako obzvláště výhodné kopulační komponenty při tom přicházejí v úvahu kyselina barbiturová, popřípadě její deriváty, deriváty kyseliny acetocetové a pyrazolony, obzvláště pro reakci diazoniové sloučeniny obecného vzorce I pro výrobu žlutých barviv, jakož i H-kyselina a deriváty kyseliny salicylové, jako je například kyselina 3-methyl-2-hydroxybenzoová, obzvláště pro reakci s diazoniovou sloučeninou obecného vzorce II pro výrobu modrých a žlutých barviv.

Jako výhodné sodíku prosté base je možno pro výrobu barviv za použití způsobu výroby odsolených vodných suspensí podle předloženého vynálezu uvést například hydroxid lithný, hydroxid draselný, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, jakož i aminy, obzvláště alkanolaminy, jako je například



a jejich směsi. Obzvláště výhodné jsou terciární aminy. Odpovídající barviva jsou vhodná obzvláště pro barvení celulosu obsahujících materiálů, výhodně papíru, bavlny a viskosy, jakož i pro ink-jet-tisky.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

1,00 molekvivalentu kyseliny dehydrothiotoluidinové se nechá reagovat s 0,99 molekvivalentu dusitanu sodného a 1,65 molekvivalentu kyseliny chlorovodíkové na diazoniový iont I ($\text{Y} = \text{Cl}^-$).

72 kg této syntesní suspence (pH 1,2 ; obsah sodíku 2800 ppm ; obsah diazoniových iontů 0,13 mol/kg) se při teplotě 18 °C podrobí protiproudé ultrafiltraci. Používá se při tom polymerní membrána (polyhydantoin na polyfenylen-sulfidovém nosiči) jako 1/2"-turbulární membrána, popsaná například v EP-A-625 044. Použitý modul má při délce 1,2 m povrch membrány celkem 0,9 m².

Odsolení/zakoncentrování

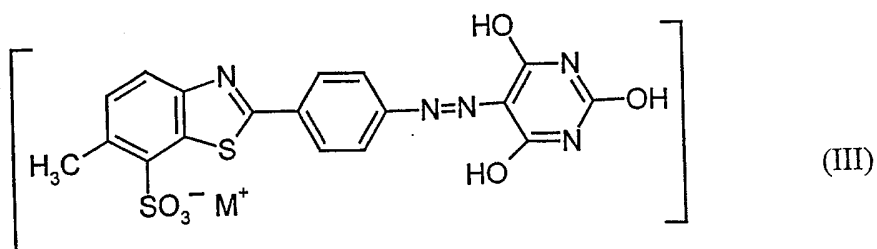
Počínaje při vstupním tlaku modulu 1,0 MPa se nejprve odtáhne 42 kg permeátu, načež se diafiltruje odtahováním 180 kg permeátu a kontinuálním přidavkem 180 kg zcela odsolené vody. Při tom se zvýší vstupní tlak modulu na 2,0 MPa.

Odstraněním 16 kg permeátu se zakoncentruje na konečnou hodnotu. Hustota proudění permeátu činí zpočátku asi 230 kg/(m²h) a při koncovém zakoncentrování ještě asi 110 kg/(m²h) .

Retentát má obsah sodíku 90 ppm při obsahu diazoniových iontů 0,66 mol/kg.

Kopulační reakce

Uvedeným způsobem získaná diazoniová suspenze se nechá reagovat s 0,96 molekvivalenty kyseliny barbiturové, 0,17 molekvivalenty oxidu lithného a 0,79 molekvivalenty triethanolaminu na cílové barvivo obecného vzorce III



přičemž $M = \text{Li}$ nebo $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$.

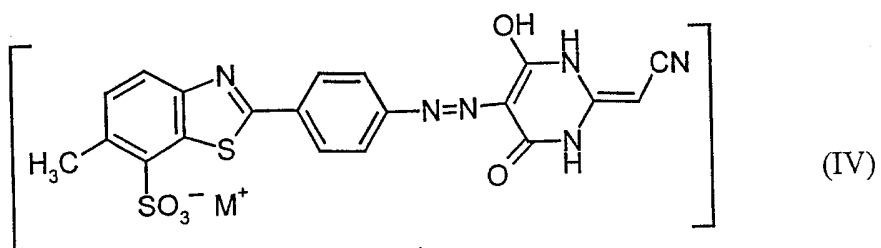
Po standardisaci (zředění úplně odsolenou vodou na specifický obsah barviva a konservaci) se získá při skladování stabilní, vysoce koncentrovaný kapalný přípravek.

P ř í k l a d 2

Při zpracování diazoniové suspence (I) se může alternativně použít keramická mikrofiltrační membrána. Kapilární membrána firmy Membralox (ZrO_2 jako aktivní dělicí vrstva) s velikostí pórů $0,05 \mu\text{m}$ (výška kanálek 6 mm , povrch membrány $0,9 \text{ m}^2$) se provozuje při vstupním tlaku modulu $0,2 \text{ MPa}$ a při teplotě 45°C .

Po počátečním zakoncentrování na 60% výchozího objemu (asi 950 l) se celkový objem vymění $5,2$ krát proti zcela odsolené vodě, dokud nedosáhne vodivost suspence hodnoty $500 \mu\text{S/cm}$. Obsah sodíku v retentátu činí 35 ppm . Průměrná hustota toku permeátu činí $185 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$.

Takto získaná na sodík chudá suspence diazoniových iontů se nechá reagovat s kyselinou kyaniminobarbiturovou a triethanolaminem na žluté cílové barvivo obecného vzorce IV



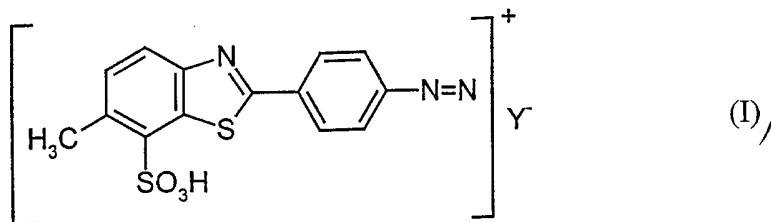
přičemž $M = \text{Li}$ nebo $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$.

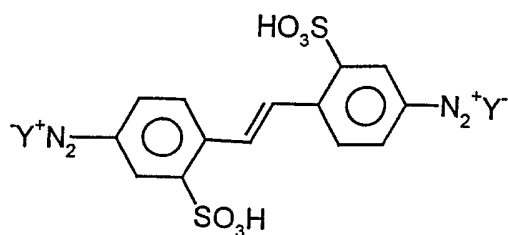
Po standardisaci (nastavení na stanovený obsah pevné látky a konservaci) se získá při skladování stabilní, vysoce koncentrovaný kapalný přípravek.

STAN KAPKA V. Z. 1993
2000-213
2000-213

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob odsolení vodných suspensí, obsahujících organickou diazoniovou sloučeninu a sodné ionty obsahující elektrolyty,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se vodná suspence permeuje přes semipermeabilní membránu.
2. Způsob podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako semipermeabilní membrána použije mikrofiltrační nebo ultrafiltrační membrána.
3. Způsob podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že ^{sa}membránově technický postup provozuje takzvanou cross-flow-filtrací.
4. Způsob podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako organické diazoniové sloučeniny použijí sloučeniny obecných vzorců I a II





(II),

ve kterých

Y^- značí aniont, výhodně halogenid a síran, obzvláště Cl^- a $(SO_4^{2-})_{1/2}$,

nebo jejich betainy.

5. Způsob podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se odsolování sus-
pense provádí při hodnotě pH 0,5 až 5 , obzvláště 1 až 3 .

6. Způsob podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se odsolování vodné
suspense provádí při teplotě v rozmezí 5 °C až 70 °C , vý-
hodně 20 °C až 50 °C .

7. Použití vodných suspensí organických diazoniových
sloučenin, získaných podle nároku 1 , pro výrobu azoslouče-
nin, výhodně azobarviv.

8. Použití podle nároku 7 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se kopulační reakce
provádí za přítomnosti jedné nebo více organických basí,
prostých sodných iontů.

9. Použití podle nároku 7 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako kopulační

komponenta použije kyselina barbiturová, deriváty kyseliny barbiturové, kyselina acetoctová nebo její amidy, kyselina salicylová, deriváty kyseliny salicylové nebo deriváty kyseliny naftalensulfonové.

10. Použití podle nároku 7 pro barvení celulosu obsahujících materiálů, obzvláště papíru, bavlny, viskosy, jakož i pro ink-jet-tisk.