



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254634

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 C 143/58

(22) Přihlášeno 17 06 86

(21) PV 4455-86.L

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)

Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing., JENÍKOVICE, POPOVÁ EVA, OPATOVICE nad Labem,  
HROMÁDKO ZDENĚK ing., JESNÍČANKY, KOHOUTEK VÁCLAV ing.,  
ŠÁLEK JAROSLAV, PARDUBICE

(54) **Způsob výroby technické vnitřní soli**  
**2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonové kyseliny** prosté chloridů

Způsob výroby technické vnitřní soli 2,4-diamino-1,3,5-trimethyl-benzen-6-sulfonové kyseliny prosté chloridů z reakčních směsí po sulfonaci a dinitraci mesitylenu tak, že se z výše uvedených reakčních směsí, zředěných vodou nebo ledem nebo směsí obou, po případném přidavku hořečnaté sloučeniny, prosté chloridů, jako například kysličníku, uhličitanu, síranu, octanu v množství 0,4 až 0,8 mol na každý mol obsažených sulfokyselin, oddělí vyloučený pevný podíl, popřípadě se promyje zředěným vodným roztokem některé z anorganických solí prostých chloridů, načež se získaná dinitrosulfosloučenina nebo její hořečnatá sůl, redukuje železem postupem podle Béchampa ve vodném prostředí za přítomnosti elektrolytů, prostých chloridů v teplotním rozmezí 60 až 100 °C. Po úpravě kyselosti získané reakční směsi přidavkem alkalicky reagujících činidel na 7,5 až 12 jednotek pH, se mechanicky oddělí pevný podíl obsahující převážně oxidy železa, popřípadě sloučeniny hořčíku od roztoku 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonanu, z něhož se vyloučí pevný podíl, který se mechanicky separuje a získá se pasta technické vnitřní soli 2,4-diamino-1,3,5-trimethyl-benzen-6-sulfonové kyseliny.

Vynález se týká způsobu výroby technické vnitřní soli 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonové kyseliny z mesitylenu sulfonací, dinitrací a redukcí, přičemž se všechny dílčí operace provádějí s vyloučením chloridových aniontů.

2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonová kyselina a její soli jsou významnými meziprodukty při výrobě ušlechtilých reaktivních barviv brilantních, jasných modrých odstínů, určených převážně pro textilní tisky, tato barviva jsou chráněná např. francouzským patentem č. 76 971.

Dosavadní technologie výroby 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonové kyseliny a jejich solí spočívá v monosulfonaci mesitylenu konc. kyselinou sírovou, s výhodou monohydrátem, načež následuje dinitrace vzniklé monosulfokyseliny působením nitrační kyseliny přímo v reakční směsi po sulfonaci. Po zředění vzniklé reakční směsi nalitím na směs ledu s roztokem chloridu sodného se vyloučí pevná sodná sůl dinitromesitylensulfokyseliny, jež se separuje filtrací a zbytková kyselina sírová, případně dusičná, se vymyje vodným roztokem chloridu sodného. Získaná pasta sodné soli 2,4-dinitro-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfokyseliny, obsahující až 3,5 % chloridů, se redukuje železem postupem označovaným jako redukce dle Béchampa, přičemž se vodná suspenze železa naleptává kyselinou solnou.

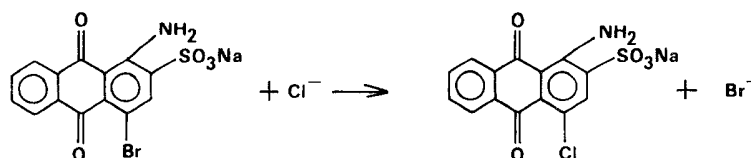
Redukce se vede známým způsobem přidáváním dinitrosloúčeniny do reduktoru, zpravidla za varu. V takto získané reakční směsi se pH upraví na 8 až 10 přidávkou alkalicky reagujících činidel např. uhlíčanů, odfiltrují se pevné oxidy železa, případně i další mechanické nečistoty, a z alkalického filtrátu, v němž je rozpuštěna sodná sůl 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfokyseliny, se vykyselením kyselinou solnou, vyloučí pevná 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfokyselina a filtrací se získá cca 35 až 45 % pasta produktu, která v sušině obsahuje kolem 4 % hmot. chloridů.

Při porovnávání výtěžku katalyzovaných kondenzací kyseliny 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonové, popřípadě její sodné soli jednak s 2,4-diamino-1,3,5-dimethylbenzen-6-sulfonovou kyselinou obsahující 4 % hmot. chloridů, jednak s rafinátem zbaveným chloridů byly zjištěny rozdíly ve výtěžcích žádaného kondenzátu i v jeho kvalitě; obsah chloridů nepříznivě ovlivňuje průběh kondenzace.

Podle tohoto vynálezu se vyrábí technická vnitřní sůl 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-sulfonové kyseliny prosté chloridů z reakčních směsí po sulfonaci a dinitraci mesitylenu tak, že se z výše uvedených reakčních směsí, zředěných vodou nebo ledem anebo směsí obou, po případném přidávku hořečnaté sloučeniny, prosté chloridů, jako například kysličníku, uhlíčitanu, síranu, octanu, v množství 0,4 až 0,8 mol na každý mol obsažených sulfokyselin, oddělí vyloučený pevný podíl, popřípadě se promyje zředěným vodným roztokem některé z anorganických solí prostých chloridů, načež se získaná dinitrosulfosloúčenina nebo její hořečnatá sůl redukuje železem postupem dle Béchampa ve vodném prostředí za přítomnosti elektrolytů prostých chloridů, v teplotním rozmezí 60 až 100 °C, s výhodou za varu reakční směsi a po úpravě kyselosti získané reakční směsi přidávkou alkalicky reagujících činidel na 7,5 až 12 jednotek pH, se mechanicky oddělí pevný podíl, obsahující převážně oxidy železa, popřípadě sloučeniny hořčíku, od roztoku 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonanu, z něhož se vyloučí, působením anorganických nebo organických kyselin, prostých chloridů, při pH 4 až 2 pevný podíl, který se mechanicky separuje a získá se tak pasta technické vnitřní soli 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonové kyseliny prosté chloridů.

Při aplikaci meziproductů, získaných podle tohoto vynálezu, se jednak zvýší výtěžky katalyzovaných kondenzací s kyselinou bromaminovou, jednak se dosahuje schůdnějších izolací žádaného kondenzátu z reakčních směsí a reaktivní barviva, z takto připravených vnitřních solí (prostých chloridů) vykazují příznivé zjasnění v odstínu.

Výzkumem se zjistilo, že při katalyzované kondenzaci solí 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonové kyseliny s bromaminovou kyselinou dochází vlivem přítomných chloridových aniontů k průběhu vedlejší reakce znázorněné schématem:



Vzniklá sodná sůl kyseliny 1-amino-4-chlorantrachinon-2-sulfonové vykazuje výrazně sníženou reaktivitu halogenu takže se tento produkt při kondenzaci prakticky neuplatní. Se stoupající koncentrací chloridových aniontů se nežádoucí přeměnou zvyšuje tento nepříznivý vliv a vede ke snížení výtěžku. Vznikající 1-amino-4-chlorantrachinon-2-sulfonová kyselina navíc komplikuje analytické určení konce kondenzace a nepříznivě ovlivňuje i proces izolace žádaného kondenzátu. Používání vnitřních solí s obsahem chloridů se jeví neekonomické a je v rozporu s popisovanými novými poznatky.

Vlastní provedení nového způsobu výroby podle vynálezu vyžaduje použití surovin bez patrnějšího obsahu chloridů, při redukci se kyselina chlorovodíková, dosud výhradně používaná k naleptávání železa, nahradí jinou anorganickou nebo organickou kyselinou jako např. kyselinou sírovou, fosforečnou, benzen- nebo toluensulfonovou, octovou, mravenčí nebo jinými kyselinami rozpouštějícími železo.

Redukce lze s úspěchem provádět i tak, že se technicky nepříjemné naleptávání železa obejde použitím železnatých solí jako např.: síranu, fosforečnanu, octanu, mravenčanu, benzen-sulfonanu a podobných dostupných sloučenin, které se přidávají do suspenze železa ve vodě, načež se při zvolené teplotě počne přidávat 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonová kyselina resp. její soli.

Reakční podmínky redukce jsou obdobné jako při dosud prováděných postupech dle Béchampa. Železo, určené k redukci, lze nasadit do reaktoru najednou nebo se přidává po částech během redukce.

Konec redukce se určí některým ze známých způsobů např. chromatograficky nebo polarografií; vyhovující reakční směs nesmí obsahovat výchozí dinitrolátku ani parciálně zredukovaný aminonitromeziproduct. Při zpracování reakční směsi po redukci se použijí chemikálie prosté chloridů.

#### Příklad provedení

Do 2 600 kg monohydrátu, zevně chlazeného, se za míchání postupně během 3 h přidává celkem 300 kg mesitylenu, přičemž se rychlostí přidávání a intenzitou chlazení udržuje teplota pod 40 °C. Po přidání mesitylenu se reakční směs míchá 2 h při 40 °C a nakonec 1 h při 50 °C. Reakční směs se za míchání ochladí na 15 °C, načež se postupně, během 2,5 h, přidává 1 311 kg nitrační kyseliny obsahující 25 % kyseliny dusičné, 60 % kyseliny sírové a 15 % vody, přičemž se rychlostí přidávání a intenzitou chlazení udržuje teplota pod 35 °C. Potom se reakční směs míchá 2 h při 40 °C a nakonec 1 h při 50 °C.

Získaná směs, ochlazená na 20 °C, se postupně přidává do 5 400 l vodného 5% roztoku síranu sodného za intenzivního míchání a chlazení při max. teplotě 40 °C, potom se směs ještě 1 h míchá za pozvolného snižování teploty a nakonec se dochladí na 20 °C. Vyloučený pevný podíl se na nuči odfiltruje, promyje 1 800 l vodného 5% roztoku síranu sodného a ostře odsaje; získá se technický dinitromesitylensulfoprodukt.

Do reduktoru se nalije 1 170 l vody, přidá se 735 kg železných pilin a 300 kg zelené skalice, směs se za míchání zahřeje k varu a za varu se postupně po částech během 3 h přidává

pasta dinitromesitylensulfomeziprojektu. Po přidání veškeré pasty se reakční směs ještě 3 h zahřívá k varu. Po ochlazení na 90 °C se přidá 40% roztok hydroxidu sodného až do alkalické reakce, obsah reduktoru se potom míchá 1 h a při 90 °C se filtrací oddělí oxidy železa (spolu se zbytky pilin) a promyje se 2 000 l vody. Filtrát spojený s promývacími vodami se zahřeje na 80 °C, za míchání se během 2 h přidává 50% kyselina sírová až do pH 4,5. Vzniklá suspenze se míchá 1/2 h při 70 °C, načež se odfiltruje pevný podíl a promyje 500 l 2% roztoku síranu sodného. Získá se 835 kg pasty obsahující 41,7 % vnitřní soli 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonové kyseliny, což je 61,7 0 teorie na nasazený mesitylen. Produkt neobsahuje chloridy.

#### P ř í k l a d 2

Postup je shodný s postupem v příkladu 1, jen ve fázi redukce se místo zelené skalice použije octan železnatý.

#### P ř í k l a d 3

Postup je shodný s postupem v příkladu 1, jen ve fázi redukce se místo železa a zelené skalice použije suspenze naleptaného železa kyselinou mravenčí.

### P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby technické vnitřní soli 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonové kyseliny prosté chloridů, z reakčních směsí po sulfonaci a dinitraci mesitylenu vyznačený tím, že se z výše uvedených reakčních směsí, zředěných vodou nebo ledem nebo směsí obou, po případném přidavku hořečnaté sloučeniny prosté chloridů, jako například kysličníku, uhličitanu, síranu, octanu, v množství 0,4 až 0,8 mol na každý mol obsažených sulfokyselin, oddělí vyloučený pevný podíl, popřípadě se promyje zředěným vodným roztokem některé z anorganických solí prostých chloridů, načež se získaná dinitrosulfosloučenina nebo její hořečnatá sůl redukuje železem postupem dle Béchampa ve vodném prostředí za přítomnosti elektrolytů prostých chloridů, v teplotním rozmezí 60 až 100 °C, s výhodou za varu reakční směsi, a po úpravě kyselosti získané reakční směsi přidavkem alkalicky reagujících činidel na 7,5 až 12 jednotek pH, se mechanicky oddělí pevný podíl, obsahující převážně oxidy železa, popřípadě sloučeniny hořčíku od roztoku 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonanu, z něhož se vyloučí, působením anorganických nebo organických kyselin prostých chloridů při pH 4 až 2 pevný podíl, který se mechanicky separuje a získá se tak pasta technické vnitřní soli 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonové kyseliny prosté chloridů.

2. Způsob výroby technické vnitřní soli 2,4-diamino-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonové kyseliny podle bodu 1, vyznačený tím, že při redukci 2,4-dinitro-1,3,5-trimethylbenzen-6-sulfonové kyseliny se použije směs vody, železa a zelené skalice jako redukčního prostředí.