



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195 965

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 31 05 77

(21) (PV 3575 - 77)

(51) Int. Cl.³ C 09 B 29/08

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 01 1 82

(75)

Autor vynálezu

HORYNA JAROSLAV ing.,

SVÍTKOV U PARDUBIC

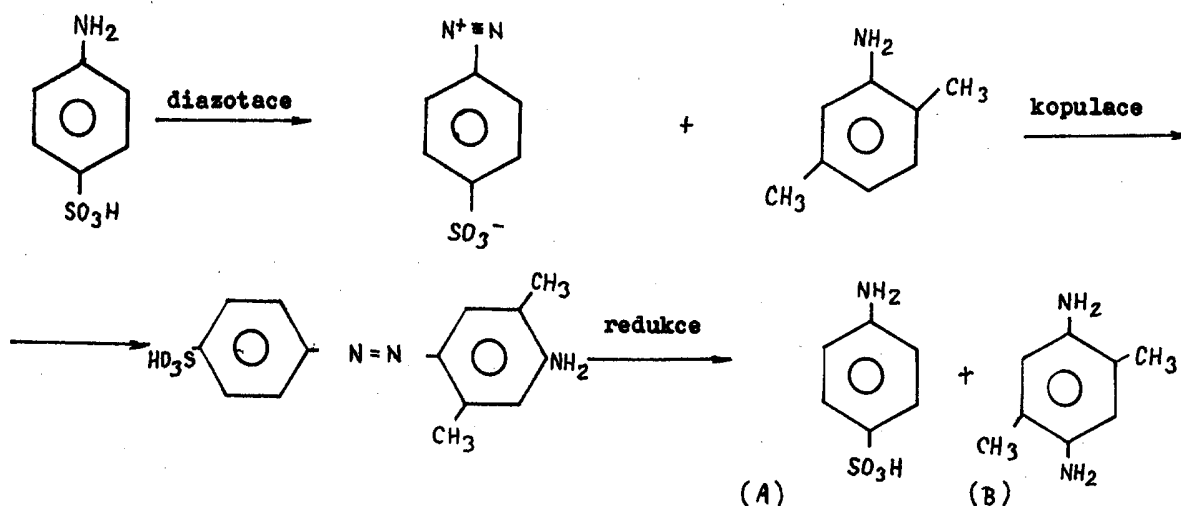
(54)

Způsob separace p-fenylendiaminových derivátů

1

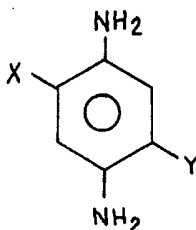
Vynález se týká způsobu separace p-fenylendiaminových derivátů vyráběných redukcí z aminoazobarviv a jeho podstatou je využití hydrotropního účinku redukčních složek záměrně předtím zabudovaných do výchozích azobarviv.

Při přípravě p-fenylendiaminových derivátů redukcí aminoazobarviv je rozdělení konečného vícesložkového systému spojeno s obtížemi, což lze ilustrovat na příkladě redukce barviva získaného ze zdiazotované kyseliny sulfanilové a p-xylidinu. Dílčí stupně syntesy podle schématu :



Amfoterní charakter kyseliny sulfanilové a basický charakter p-fenylendiaminových derivátů i jejich relativně nízké rozpustnosti ve vodě dosud znesnadňovaly separaci bez ohledu na to, při jakém pH redukce proběhla. Tak např. okyselením uvedená reakční směs kyselinou solnou se zčásti vyloučí kyselina sulfanilová jako pevný podíl a do roztoku přejde 2,5-dimethyl-p-fenylendiamin jako hydrochlorid, vedle toho však i patrnější podíl kyseliny sulfanilové.

Nyní bylo nalezeno, že separace p-fenylendiaminových derivátů obecného vzorce I ,



(I)

$$(\text{SO}_3\text{H})_n - \text{Ar } n = \text{N} \quad \text{---} \quad \text{C}_6\text{H}_2(\text{X})(\text{Y})(\text{NH}_2) \quad (\text{II}),$$
$$(\text{HO}_2\text{S})_n - \text{Ar} - \text{NH}_2 \quad (\text{III}),$$

kde n z Ar má shora uvedený význam, vykazující hydrotropní efekt, přičemž se redukce vede ve vodném prostředí s koncentrací azobarviv 0,2 g/mol/l roztoku až 0,5 g/mol/l při pH 4 až 12 a z reakčních směsí, zahřátých na 70 °C, případně až k varu se mechanicky odstraní zplodiny z redukčních činidel a získaný roztok hydrotropního činidla obecného vzorce III. a diaminu obecného vzorce I se ochladí ke krystalizaci s výhodou na teplotu mezi 30 °C až bodem tuhnutí systému, načež se vyloučený diamin obecného vzorce (I) mechanicky oddělí.

Matečné louhy se po separaci p-fenylendiaminových derivátů obecného vzorce I vracejí do syntézy aminoazobarviv obecného vzorce II.

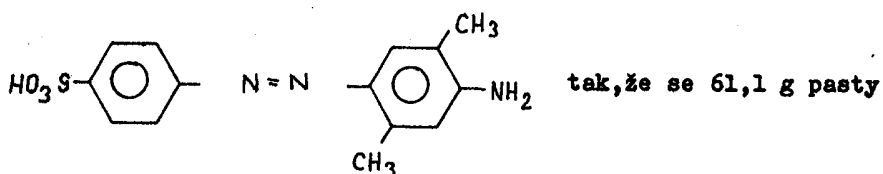
Nový postup umožňuje práci v neobyčejně vysokých koncentracích, což se při separaci založené na krystalizaci diaminů I z reakčních roztoků - příznivě projeví zvýšením výtěžků. Druhou neméně významnou výhodou postupu dle tohoto vynálezu je zvýšení produkční kapacity daného výrobního zařízení. Podstatou zvýšeného účinku u nového způsobu je účast redukčních zplodin typu $(\text{HO}_3\text{S})_n\text{-Ar-NH}_2$ resp. jejich solí při vytváření "přesycených roztoků diaminů I po redukci ; z horkých směsí - lze za tohoto stavu - odstranit zplodiny z redukčních činidel (např. pevné oxidy železa po redukci železem nebo železnatými solemi, nebo katalyzátory po hydrogenaci).

Ochlazením filtrátů lze izolovat převážnou část vzniklých diaminů I ve formě pevného krystalického podílu. Výskyt solí aminosulfokyselin III v zpracovávaném systému se zajistí regulací pH roztoků, kdy se přidávkem uhličitanů, octanů, fosforečnanů a dalších podobných známých složek nastaví pH na hodnoty mezi 4 až 12 ; toto opatření lze uskutečnit před redukcí nebo během ní, případně až po redukci.

Příklad 1

Do 100 ml vody se přidá 29 g zrnitého železa a za míchání se přikape 1 ml konc. kyseliny solné a zahřeje se na 70 °C. Získá se tak suspenze naleptaného železa pro redukci.

Vedle toho se připraví roztok barviva



obsahující 0,1726 g mol výše uvedeného barviva přidá do 400 ml vody, pH směsi se přidávkem sody upraví na hodnotu 7 a suspenze zahřeje na 80 °C, čímž vznikne roztok. Tento roztok, teploty 80 °C se v dávkách po cca 40 ml přidává - za míchání - do suspenze naleptaného železa teploty 80 °C. Směšování trvá 20 minut, přičemž se reakční směs odbarví (zkouška nálevu na filtrační papír ; výtok je bezbarvý).

Při 80 °C se směs sfiltruje a filtrát se ochladí v lázni led a voda. Vyloučený hrubě krystalický podíl se odfiltruje, promyje 60 ml vody teploty 5 °C a usuší. Získá se 14,3 g 2,5-dimethyl-p-fenylendiaminu tj. 60,8 % th. Matečné louhy obsahují prakticky všechnu kyselinu sulfanilovou ve formě její sodné soli a zbytek 2,5-dimetyl-p-fenylendiaminu.

Příklad 2

Do 10 l umíchaného reaktoru se nalije 5,7 l vody, přidá se 500 g azobarviva jako v příkladě 1 (tj. 1,4124 g molu) a pH směsi se přidávkem 30 % louhu sodného nastaví na hodnotu 10. Vzniklý roztok se převede do 20 lit. nerezového autoklávu a přidá se 20 g vodné pasty

195 985

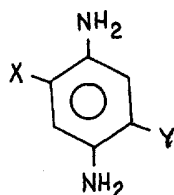
Raneyova niklu jako katalyzátoru, načež se provede hydrogenace při 50 °C s přetlakem vodíku 5 atm během 2 hod.

Po hydrogenaci se vypustí přetlak vodíku, obsah autoklávu zahřeje na 90 °C, v klidu bez míchání se nechá sedimentovat katalyzátor po dobu 20 minut, načež se reakční roztok teploty 90 °C stáhne do uzavřené nádoby naplněné plynným dusíkem a ochladí ke krystalisaci a konečným přichlazením zevní lázní led a voda na 5 °C. Vyloučený krystalický produkt se odfiltruje a promyje 300 ml vody teploty 5 °C, obsahující 0,2 g hydrosulfitu.

Získá se 223 vlhkého 77,3 % , 2,5-dimethyl-p-fenylendiaminu, což je 90 % th. Matečné louhy obsahují prakticky všechnu kyselinu sulfanilovou a malé množství 2,5-dimethyl-p-fenylendiaminu.

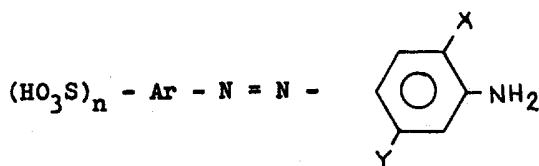
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob separace p-fenylendiaminových derivátů obecného vzorce (I)



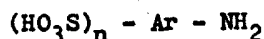
(I)

kde X a Y značí alkyl nebo alkoxy, vždy s 1 až 2 atomy uhlíku, nebo halogén, přičemž X a Y jsou stejné nebo různé, z reakčních směsí po redukci aminoazobarviv vzorce II



(II),

kde X a Y mají výše uvedený význam, Ar značí benzenický nebo naftalenický zbytek, obsahující případně methyly, n je 1 nebo 2 vyznačený tím, že se redukčními činidly působí na aminoazobarviva obecného vzorce II, připravená z aktivních azokomponent obecného vzorce III



(III),

kde n je 1 nebo 2 a Ar má shora uvedený význam vykazujících hydrotropní efekt, přičemž se redukce vede ve vodném prostředí s koncentrací azobarviv 0,2 g/mol/lit. roztoku až 0,5 g/mol/lit. při pH 4 až 12 a z reakčních směsí, zahřátých na 70 °C, případně až na teplotu varu, se mechanicky odstraní zplodiny z redukčních činidel a získaný vodný roztok hydrotropního činidla obecného vzorce III a diaminu obecného vzorce I se ochladí ke krystalizaci, s výhodou na teplotu mezi 30 °C až teplotou tuhnutí systému, načež se vyloučený

diamin obecného vzorce I mechanicky separuje.

2. Způsob dle bodu 1, vyznačený tím, že se matečné louhy po separaci p-fenylendiami-
nových derivátů obecného vzorce I vracejí do syntesy aminoazobarviv obecného vzorce II.