



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

244827

(11) (B3)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 143/60 ✓

/22/ Přihlášeno 16 08 84
/21/ PV 6209-84
/32//31//33/ Právo přednosti od 17 08 83
/4486/83/ Švýcarsko

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 14 08 87

(72) Autor vynálezu BLATTNER RUDOLF dr., RHEINFELDEN /Švýcarsko/

(73) Majitel patentu CIBA-GEIGY AG, BASILEJ /Švýcarsko/

(54) Způsob izolace 2-naftylamin-3,6,8-trisulfonové kyseliny

Způsob izolace 2-naftylamino-3,6,8-trisulfonové kyseliny ve formě soli s alkalickým kovem nebo soli amonné, ze sulfonační směsi vznikající při sulfonaci odpovídající naftylaminomono nebo -disulfonové kyseliny v oleu, vyznačující se tím, že se vychází ze sulfonační směsi, která obsahuje naftylaminotrisulfonovou kyselinu ve formě monodraselné popřípadě monoamonné soli, ta se přidá do vody nebo do zředěné kyseliny sírové tak, aby koncentrace kyseliny sírové ve zředěném vodném roztoku popřípadě suspenzi sulfonační směsi činila 30 až 77 % hmotnostních, přičemž se nechá teplota vystoupit na 90 až 125 °C, poté se roztok popřípadě suspenze ochlazuje na teplotu 10 až 40 °C rychlostí 0,2 až 1 °C/min, přičemž se během chlazení přidá 0,1 až 5 % hmotnostních vztaženo na naftylaminotrisulfonovou kyselinu, anionického, kationického nebo neionogenního dispergátoru nebo amfotensidu, a izoluje se vyloučená monodraselná popřípadě monoamonná sůl 2-naftylamino-3,6,8-trisulfonové kyseliny.

Monodraselná popřípadě monoamonná sůl naftylaminotrisulfonové kyseliny oddělená v této formě ze sulfonační směsi se dá přímo používat pro výrobu barviv.

Předložený vynález se týká způsobu izolace 2-naftylamin-3,6,8-trisulfonové kyseliny ve formě monodraselné popřípadě monoamonné soli, ze sulfonační směsi vznikající při sulfonaci odpovídající naftylaminmono- popřípadě -disulfonové kyseliny v oleu.

Naftylamintrisulfonové kyseliny jsou důležitými meziprodukty pro výrobu barviv. Tyto kyseliny se obecně připravují sulfonací odpovídajících disulfonových kyselin působením olea.

Dále je možno získat trisulfonové kyseliny také dusilfonací odpovídajících naftylamin-monosulfonových kyselin, a sice 2-naftylamin-3,6,8-trisulfonovou kyselinu z 2-naftylamin-6-sulfonové kyseliny a 1-naftylamin-2,5,7-trisulfonovou kyselinu z 1-naftylamin-5-sulfonové kyseliny /srov. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie 9, 478 - 485 /1955//.

Za účelem zpracování se dosud sulfonační směs vnáší do vody a naftylamintrisulfonová kyselina se vysolí přidavkem síranu amonného, síranu sodného nebo síranu draselného. Při tomto způsobu zpracování, při kterém je zapotřebí značných množství sulfátu, se naftylamin-trisulfonová kyselina získává především ve formě dvojamonné popřípadě dvojsodné soli.

Vysolování vede k obtížně filtrovatelným produktům silně znečištěným solemi, ztěžuje opětovné získávání kyseliny sírové a kromě toho sebou přináší značné znečištění odpadních vod.

Nyní bylo zjištěno, že se nevýhodám dosavadního způsobu zpracování nechá v případě 2-naftylamin-3,6,8-trisulfonové kyseliny zabránit, jestliže se dbá na to, aby tato kyselina byla na začátku zpracování přítomna ve formě monodraselné popřípadě monoamonné soli, dále se při ředění sulfonační směsi upraví definitivní koncentrace kyseliny sírové, od vysolování se upustí a takto získaný horký zředěný roztok nebo suspenze se pozvolna ochladí a během ochlazování se přidá dispergační činidlo.

Při tomto způsobu zpracování se 2-naftylamin-3,6,8-trisulfonová kyselina /ve formě monodraselné popřípadě ve formě monoamonné soli/ vyloučí téměř úplně ve formě snadno filtrovatelné krystalické kaše. Odpadní kyselina je prostá solí a dá se zpracovávat bez problémů.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž způsob izolace 2-naftylamin-3,6,8-trisulfonové kyseliny ve formě soli s alkalickým kovem nebo soli amonné, ze sulfonační směsi vznikající při sulfonaci odpovídající naftylaminmono- nebo disulfonové kyseliny v oleu, který spočívá v tom, že se vychází ze sulfonační směsi která obsahuje naftylamintrisulfonovou kyselinu ve formě monodraselné nebo monoamonné soli, tato směs se přidá do vody nebo do zředěné kyseliny sírové tak, aby koncentrace kyseliny sírové ve zředěném vodném roztoku popřípadě v suspenzi sulfonační směsi činidla 30 až 77 % hmotnostních, přičemž se nechá teplota vystoupit na 90 až 125 °C, načež se roztok popřípadě suspenze ochlazuje na teplotu 10 až 40 °C rychlostí 0,2 až 1 °C/min, přičemž se během chlazení přidá 0,1 až 5 % hmotnostních anionického, kationického nebo neionogenního dispergátoru nebo amfotensidu, vztaženo na naftylaminotrisulfonovou kyselinu, a izoluje se vyloučená monodraselná popřípadě monoamonná sůl 2-naftylamino-3,6,8-trisulfonové kyseliny.

Zpracování 2-naftylamino-3,6,8-trisulfonové kyseliny ve formě monodraselné popřípadě monoamonné soli z 30 až 77 % /% hmotnostní/ kyseliny sírové při teplotách pod 40 °C umožňuje překvapivě izolaci jednotného produktu jednoduchým způsobem a ve vysoké čistotě a v dobrém výtěžku, vzhledem k tomu, že za uvedených podmínek má monodraselná sůl popřípadě monoamonná sůl minimální rozpustnost.

Rozpustnost monodraselné soli 2-naftylamin-3,6,8-trisulfonové kyseliny v kyselině sírové různé koncentrace, stanovená při teplotě 30 °C, je patrna z následující tabulky:

koncentrace kyseliny sírové
v % hmotnostních

množství rozpouštěné
draselné soli v %
hmotnostních

21,2	3,5
35,9	1,6
41,2	0,4
46,0	0,2
51,1	~ 0,1
60,3	~ 0,1
73,2	~ 0,1
77,5	0,6
80,2	4,4
87,5	> 11

Monodraselná- popřípadě amonná sůl 2-naftylamino-3,6,8-trisulfonové kyseliny se získá buďto tak, že se vyjde již při sulfonaci z monodraselné- popřípadě monoamonné soli odpovídající naftylaminomono- nebo disulfonové kyseliny nebo tím, že se reakční směs získaná na konci sulfonace smísí s přidavkem síranu draselného popřípadě síranu amonného v množství dostačujícím ke vzniku monodraselné- popřípadě monoamonné soli.

Dále je možné potřebné množství síranu draselného nebo síranu amonného předložit také společně s vodou předpokládanou k ředění popřípadě s ředěnou kyselinou sírovou. Místo síranu draselného nebo síranu amonného se mohou použít také další draselné nebo amonné soli nebo draselné popřípadě amoniové ionty, které poskytují odpovídající činidla, jako například vodný roztok amoniaku.

Výhodně se vychází ze sulfonační směsi, která se získá reakcí monodraselné soli 2-naftylamino-6,8-disulfonové kyseliny v oleu.

Úprava koncentrace kyseliny sírové se může provádět libovolným způsobem, například vmícháním reakční směsi do vody, která popřípadě obsahuje kyselinu sírovou nebo obráceně. K ředění sulfonační směsi se používá tolik vody nebo zředěné kyseliny sírové, aby na konci činila koncentrace kyseliny sírové v takto získaném vodném roztoku nebo suspenzi 30 až 77 % hmotnostních, výhodně 40 až 70 % hmotnostních.

Údaje koncentrace se zde vztahují na kapalnou fázi bez podílu pevné látky. Přitom se výhodně postupuje tak, že se předloží potřebné množství vody popřípadě potřebné množství kyseliny sírové a sulfonační směs se přidává takovou rychlostí, aby teplota vznikajícího roztoku popřípadě suspenze v důsledku uvolňovaného tepla při ředění stoupla bez přidavného zahřívání nebo chlazení na teplotu 90 až 125 °C.

Samozřejmě je možné přidávat sulfonační směs také pomaleji nebo rychleji, potom se však musí zahříváním nebo chlazením roztoku popřípadě suspenze udržovat teplota v daném rozmezí.

K dosažení dobré krystalické formy jsou výhodné teploty při ředění sulfonační směsi od 90 do 125 °C. Po prodlevě asi 1 hodiny se za pozvolného míchání ochladí směs na teplotu pod 40 °C. Chlazení se přitom provádí výhodně tak, aby teplota klesala rychlostí 0,2 až 1 °C/min.

Chlazení se může provádět za konstantní rychlosti chlazení nebo se může také ve dvou nebo v několika fázích provádět vždy konstantní nebo navzájem rozdílnou rychlostí. Výhodně se na začátku volí pomalejší rychlost chlazení, tím nedochází ke vzniku přesyceného roztoku a rozpuštěný podíl produktu vykristaluje za vzniku pokud možno minimálního množství jemných částic.

Chlazení se provádí například pomocí vnějšího pláště míchacího kotle nebo za použití ponorného chladiče při výhodně nízkém počtu otáček míchadla.

Během chladicího procesu se k roztoku popřípadě suspenzi monodraselné popřípadě monoamonné soli 2-naftylamino-3,6,8-trisulfonové kyseliny v kyselině sírové přidá dispergační činidlo.

Použítá se alespoň 0,1 % hmotnostního, výhodně 0,2 až 5 % hmotnostních, vztaženo na naftylaminotrisulfonovou kyselinu, amionického nebo kationického, zejména však neionogenního dispergátoru. V úvahu přicházejí dále také amotensidy.

Podle stability dispergátoru v kyselině se dispergátor přidává již do horkého roztoku popřípadě suspenze nebo se přidává teprve při nižší teplotě. Účelně se tento přídatek provádí při teplotě pod 60 °C.

Jako neionogenní dispergátory přicházejí v úvahu především adukty ethylenoxidu, především adukty ethylenoxidu s alkylfenolem, s mastnými alkoholy, s mastnými aminy nebo s mastnými kyselinami nebo také kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu. V aduktech ethylenoxid může být podíl ethylenoxidových jednotek nahrazen propylenoxidovými jednotkami.

Jako adukty ethylenoxidu lze jednotlivě uvést:

a/ Reakční produkty nasycených nebo/a nenasycených mastných alkoholů se 6 až 20 atomy uhlíku, s 5 až 30 mol ethylenoxidu na každý mol hydroxylové skupiny.

b/ Reakční produkty alkylfenolů se 4 až 12 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, s 5 až 20 mol, výhodně s 8 až 15 mol, ethylenoxidu na 1 mol fenolické hydroxylové skupiny.

c/ Reakční produkty nasycených nebo/a nenasycených mastných aminů se 14 až 20 atomy uhlíku s 5 až 20 mol ethylenoxidu na 1 mol aminoskupiny.

d/ Reakční produkty nasycených nebo/a nenasycených mastných kyselin se 14 až 20 atomy uhlíku, s 5 až 20 mol ethylenoxidu na 1 mol karboxylové skupiny.

Z těchto aduktů ethylenoxidu jsou výhodné reakční produkty uvedené v odstavci b/. Dobré výsledky se dále dosahují s reakčními produkty uvedenými v odstavci a/, přičemž se zde dobře hodí zejména takové typy, které se získají adicí ethylenoxidu a propylenoxidu na mastné alkoholy nebo na směsi mastných alkoholů s různou délkou řetězce.

Použitelné jsou také vzájemné směsi aduktů ethylenoxidu, které jsou uvedeny v odstavci a/, b/, c/ a d/. Tyto směsi se získají smísením jednotlivých reakčních produktů nebo přímo ethoxyací směsi sloučenin, které jsou základem uvedených aduktů.

Jako nasycené nebo/a nenasycené mastné alkoholy přicházejí pro reakční produkty podle odstavce a/ v úvahu dodekanol, palmitylalkohol, stearylalkohol, oleylalkohol nebo mastné alkoholy získané z loje, výhodně hexanol, 2-ethylhexanol nebo dekanol.

Jako alkylfenoly pro reakční produkty podle odstavce b/ je možno uvést butylfenol, hexylfenol, především však isooktylfenol, p-terc.oktylfenol, nonylfenol a dodecylfenol.

Jako mastné aminy pro reakční produkty podle odstavce c/ přicházejí v úvahu například vedle stearylaminu a palmitylaminu především oleylamin.

Jako nenasycené nebo/a nasycené mastné kyseliny pro účely podle odstavce d/ přicházejí v úvahu například kyselina palmitová, především však kyselina stearová a kyselina olejová.

Adukty ethylenoxidu jsou známy nebo se mohou vyrábět o sobě známými postupy /srov. například N. Schönfeldt, Grenzflächenaktive Aethylenoxid-Addukte, Wiesenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1976/.

Kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu se používají například ve formě blokových polymerů s propylenglykolovou jednotkou uprostřed a s molekulovou hmotností od 1 000 do 10 000.

U anionických dispergátorů se jedná o dispergátory pro vodné suspenze a disperze, které jsou běžné na trhu. Tak se jedná například o kondenzační produkty aromatických sulfonových kyselin s formaldehydem, jako například o kondenzační produkty naftalensulfonové kyseliny s formaldehydem, nebo o ligninsulfonáty, například sloučeniny, které se získávají pod označením sulfitové odpadní louhy.

Jako kationické tensidy lze uvést například kvartérní alkylamoniumhalogenidy s alespoň jedním alkylovým zbytkem s 8 až 25 atomy uhlíku a alkyipyridiniumhalogenidy s dlouhým řetězcem.

Jako amfotensidy se při postupu podle předloženého vynálezu používají především tensidy betainového typu, jako například samotný betain, který se může používat také jako anhydrid, hydrochlorid nebo také jako monohydrát.

Přídavkem dispergátoru se stává zředěná sulfonační směs dobře míchatelnou také ještě při teplotách menších než 30 °C a monodraselnou popřípadě monoamonnou sůl 2-naftylamino-3,6,8-trisulfonové kyseliny je možno získat v dobře filtrovatelné formě.

Ochladí-li se zředěná sulfonační směs na teplotu menší než 40 °C, obecně na teplotu 10 až 30 °C, protože ochlazení na teploty pod 10 °C není ekonomické, oddělí se 2-naftylamino-3,6,8-trisulfonová kyselina vyloučená ve formě monodraselné popřípadě monoamonné soli prakticky úplně od matečného louhu.

To se účelně daří filtrací. Takto získaný filtrační koláč obsahující kyselinu sírovou se pak může čistit promýváním 30% až 70% kyselinou sírovou a vysušením filtračního koláče proudem vzduchu.

Vzhledem k tomu, že draselná popřípadě amonná sůl 2-naftylamino-3,6,8-trisulfonové kyseliny vzniká ve velmi čistém stavu, je také možné její přímé zpracování na barviva, přičemž se za účelem odstranění nežádoucích vedlejších produktů vystačí bez použití jakékoli další čistící operace.

Postup podle vynálezu se může provádět například následujícím způsobem:

Do kotle opatřené míchadlem se předloží voda v množství, které je potřebné ke zředění sulfonační směsi na obsah kyseliny sírové 40 až 70 %. Potom se přidá sulfonační směs získaná známým způsobem sulfonací monodraselné soli 2-naftylamino-6,8-disulfonové kyseliny, přičemž teplota vystoupí asi na 100 až 115 °C.

Horká suspenze, která obsahuje část produktu v rozpuštěném stavu, se potom ochlazuje rychlostí asi 0,5 °C/min a při teplotě asi 50 °C se přidá neionogenní dispergátor /asi 1 % hmotnostní, vztaženo na naftylaminotrisulfonovou kyselinu/.

Když se dosáhne asi 25 °C, odfiltruje se v krystalické formě přítomná monodraselná sůl naftylaminotrisulfonové kyseliny. Promývání filtračního koláče není nutné. Produkt izolovaný tímto způsobem se vyznačuje vysokou čistotou.

Obsah vedlejších produktů činí pod 0,5 % hmotnostního.

Kvalita 2-naftylamino-3,6,8-trisulfonové kyseliny, která byla izolována podle předloženého postupu ve formě monodraselné popřípadě monoamonné soli, je podstatně lepší, než při izolaci volné trisulfonové kyseliny nebo také než v případě vysolování dvojdraselné popřípadě dvojamonné soli popřípadě smíšené draselné a amonné soli. Navíc se dosahuje zvýšení výtěžku asi o 5 %.

Postup podle vynálezu je blíže objasněn následujícím příkladem, který však jeho rozsah v žádném směru neomezuje. Procenta znamenají procenta hmotnostní.

Příklad

a/ Sulfonace

Do 6 020 g asi 40% olea, připraveného z 3 580 g 25% a 2 440 g 66% olea, se pod atmosférou dusíku přidá 1 688,5 g monodraselné soli 2-naftylamino-6,8-disulfonové kyseliny tak, aby teplota stoupala jen pomalu.

Poté, když bylo přidáno veškeré množství monodraselné soli dusifonové kyseliny, zahřívá se reakční směs na teplotu asi 140 °C. Po uplynutí reakční doby 5 až 6 hodin se nechá sulfonační směs ochladit a začne se s jejím zpracováním.

b/ Izolace

Za účelem zpracování se nechá sulfonační směs pomalu přitékat do 9 000 g vody, která se předtím zahřeje na 30 °C. Přitom vystoupí teplota na 105 °C a poté se chlazením teplota udržuje v rozsahu od 105 do 109 °C. 98% kyselina sírová /200 g/, která byla předtím použita k vypláchnutí reakčního kotle, ve kterém byla prováděna sulfonace, se nechá rovněž přitéci do předloženého množství vody.

Obsah kyseliny sírové ve zředěné sulfonační směsi činí 43 až 44 %. Takto získaná žlutohnědá suspenze se ochladí a potom se za pomalého míchání ochlazuje rychlostí 0,5 °C/min na teplotu 28 °C.

Při teplotě asi 50 °C se k sulfonační směsi přidá 15 g p-terc.oktylfenoethoxylátu /p-terc.oktylfenol + 8,2 mol. thylenoxidu/. Po dosažení filtrační teploty se vyloučená monodraselná sůl 2-naftylamino-3,6,8-trisulfonové kyseliny odfiltruje a filtrační koláč se vysuší prosáváním vzduchu.

Získá se 2 740,5 g produktu s obsahem kyseliny sírové, který obsahuje 70 % žádaného produktu. Výtěžek 92 % teorie. Obsah vedlejších produktů je menší než 0,5 %.

Použije-li se místo p-terc.oktylfenoethoxylátu při jinak stejném pracovním postupu některého z následujících dispergačních činidel a to v koncentraci 0,2 %, vztaženo na reakční směs, pak se rovněž získá nethixotropní nebo jen slabě thixotropní kaše, která se dá dobře filtrovat.

Tímto dispergátorem je jednak další neionogenní tensid, tj. ethoxylovaný a propoxylovaný mastný alkohol se 6 až 10 atomy uhlíku, a jedna kationický tensid, tj. N,N-dimethyl-N-benzylalkylamoniumchlorid s 8 až 18 atomy uhlíku v alkylu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob izolace 2-naftylamino-3,6,8-trisulfonové kyseliny ve formě soli s alkalickým kovem nebo soli amonné, ze sulfonační směsi vznikající při sulfonaci odpovídající naftylaminomono nebo -disulfonové kyseliny v oleu, vyznačující se tím, že se vychází ze sulfonační směsi, která obsahuje naftylaminotrisulfonovou kyselinu ve formě monodraselné popřípadě monoamonné soli, ta se přidá do vody nebo do zředěné kyseliny sírové, tak, aby koncentrace kyseliny sírové ve zředěném vodném roztoku popřípadě suspenzi sulfonační směsi činila 30 až 77 % hmotnostních, přičemž se nechá teplota vystoupit na 90 až 125 °C, poté se roztok popřípadě suspenze ochlazuje na teplotu 10 až 40 °C rychlostí 0,2 až 1 °C/min, přičemž se během chlazení přidá 0,1 až 5 % hmotnostních, vztaženo na naftylaminotrisulfonovou kyselinu, anionického, kationického nebo neionogenního dispergátoru nebo amfotensidu, a izoluje se vyloučená monodraselná popřípadě monoamonná sůl 2-naftylamino-3,6,8-trisulfonové kyseliny.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že koncentrace kyseliny sírové ve zředěném vodném roztoku popřípadě v suspenzi sulfonační směsi činí 40 až 70 % hmotnostních.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že dispergátor se přidává, když roztok popřípadě suspenze má teplotu nižší než 60 °C.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se používá neionogenního dispergátoru.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že se jako dispergátor používá aduktu ethylenoxidu nebo aduktu ethylenoxidu a propylenoxidu s alkylfenolem nebo s mastným alkoholem popřípadě se směsí mastných alkoholů.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se vychází ze sulfonační směsi, která byla získána reakcí monodraselné soli 2-naftylamino-6,8-disulfonové kyseliny v oleu.