(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
3. Dezember 2009 (03.12.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/144101 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 251/38 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/054807

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. April 2009 (22.04.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102008002073.7 29. Mai 2008 (29.05.2008) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **GRIMMER, Jörg** [DE/DE]; Große Maingasse 20, 63500 Seligenstadt (DE). **PELDSZUS, Rüdiger** [DE/DE]; Heinrich-Hofmann-Strasse 3, 63594 Hasselroth (DE). **VERELST, Peter** [BE/BE]; L. Verbeecklaan 27, B-2070 Burcht (BE). **VANDERVEE, Roger** [BE/BE]; Heikantweg 22, B-3680 Maaseik (BE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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 (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING THE TRISODIUM SALT OF 2,4,6-TRIMERCAPTO-S-TRIAZINE

(54) **Bezeichnung**: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES TRINATRIUMSALZES DES 2, 4, 6-TRIMERCAPTO-S-TRIAZINS

(57) **Abstract**: The invention relates to a method for producing the trisodium salt of 2,4,6-trimercapto-s-triazine, cyanuric chloride being reacted in an aqueous medium at a temperature of 20 to 70ºC using NaSH, Na_2S or a mixture of the two compounds at a pH value of 7 to 11, and subsequently the trisodium salt of 2,4,6-trimercapto-s-triazine being precipitated and cleaved at a pH value of ≥ 12 and a temperature of 0 to 20ºC, characterized in that after the cleavage step of the trisodium salt of 2,4,6-trimercapto-s-triazine the mother liquor is adjusted to a pH value of 6 to 8, wherein the monosodium salt of 2,4,6-trimercapto-s-triazine is precipitated.

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung des Trinatriumsalzes des 2,4,6- Trimercapto-s-triazins, wobei Cyanurchlorid in einem wässrigen Medium bei einer Temperatur von 20 bis 70°C mit NaSH, Na_2S oder einer Mischung dieser beiden Verbindungen bei einem pH-Wert von 7 bis 11 umgesetzt wird und anschließend bei einem pH-Wert von ≥ 12 und einer Temperatur von 0 bis 20°C das Trinatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins ausgefällt und abgetrennt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Mutterlauge nach dem Abtrennschritt des Trinatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazin auf einen pH-Wert von 6 bis 8 eingestellt wird, wobei das Mononatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins ausfällt.

WO 2009/144101 A1

Verfahren zur Herstellung des Trinatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung des Trinatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_3).

Die Herstellung des Trinatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_3 x 9 H_2O) wird in der DE 37 29 029 beschrieben. Zunächst wird Cyanurchlorid im wässrigen Medium bei Temperaturen von 20 bis 70°C mit NaSH, Na_2S oder einem NaSH/Na_2S-Gemisch umgesetzt, wobei ein pH-Wert > 7 eingestellt wird. Im Anschluss an die Reaktion wird das erhaltene Reaktionsgemisch auf 0 bis 20 °C abgekühlt und das auskristallisierte Trinatriumsalz (TMT-Na_3) abfiltriert. Dieses Filtrat wird mittels Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 bis 4 eingestellt, das nun ausfallende 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-H_3) wird abgetrennt und ohne Trocknung in eine Natriumhydroxidlösung eingetragen. Es entsteht eine wässrige 30 bis 40 Gew.-%ige Lösung an dem Trinatriumsalz (TMT-Na_3), die anschließend auf 0 bis 20°C abgekühlt wird, so dass nun das Trinatriumsalz (TMT-Na_3) auskristallisiert, welches abgetrennt werden kann. Das nun anfallende Filtrat wird dem Reaktor, in dem die Umsetzung des Cyanurchlorids stattfindet, zugeführt.

Die EP 0 413 980 A1 beschreibt ein ähnliches Herstellungsverfahren – jedoch zur Herstellung des Dinatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_2 x 6 H_2O), wobei für die Aufarbeitung auch hier das Filtrat und das Waschwasser nach der Abtrennung des auskristallisierten Trinatriumsalzes (TMT-Na_3) mit Salzsäure angesäuert und das ausgefallene 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-H_3) abgetrennt wird. Dieses abgetrennte 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-H_3) als auch das abgetrennte Trinatriumsalzes (TMT-Na_3) werden nun in Wasser eingerührt. Diese wässrige Lösung wird eingeengt und auf 10 °C abgekühlt, wobei ein Feststoff auskristallisiert, der anschließend abgetrennt wird. Nach dem vorsichtigen Trocknen erhält man das Dinatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_2).

Ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung des Trinatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_3) beschreiben Liu et al. in Wuhan Huagong Xueyuan Xuebao (2005), 27(4), 8-10. Im Gegensatz zu den vorangegangen Verfahren wird hier das Reaktionsgemisch nicht abgekühlt, sondern die ungelösten Stoffe werden abfiltriert, es wird Salzsäure zugegeben, der sich bildende Niederschlag (TMT-H_3) wird ebenfalls abgetrennt. Anschließend erfolgt eine Umkristallisation des 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-H_3) in Methanol. Dieses 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-H_3) wird nun in eine wässrige Natriumhydroxidlösung gegeben, die nicht löslichen Bestandteile werden abfiltriert. Der pH-Wert wird auf 12 bis 12,5 eingestellt, man erhält eine 15%ige Lösung des Trinatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_3).

In der koreanischen Patentschrift KR 10-0695193 wird ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallsalzen von 2,4,6-Trimercapto-s-triazin beschrieben, hierbei wird die erhaltene Reaktionslösung mittels Zugabe von Salzsäure auf einen pH-Wert von 6 oder niedriger eingestellt, so dass 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-H_3) sich absetzt. Dieses wird abgetrennt, in Wasser dispergiert und mit Natronlauge versetzt, so dass sich das das Trinatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_3) bildet. Die Lösung wird eingeengt und auf 0 bis 20 °C abgekühlt, das Trinatriumsalz (TMT-Na_3) wird abgetrennt und das Filtrat wird in das Verfahren zurückgeführt.

Die US 5,563,267 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Trialkalimetallsalzen des Trimercapto-s-triazins in einem Aceton-Wasser-Gemisch. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer Säure versetzt. Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt und in eine basische Lösung gegeben. Der sich nun bildende Niederschlag (Trialkalimetallsalz des Trimercapto-s-triazins) wird abgetrennt.

Ein Verfahren zur Herstellung von 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-H_3) beschreibt die DE 10 2005 036 693 A1, hierbei wird das 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-H_3) bei einem pH-Wert von 1,5 bis 2,5 gefällt.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung des Trinatriumsalzes von 2,4,6-Trimercapto-s-triazin bereitzustellen, das es ermöglicht den Verbrauch an Säuren und Basen bei vergleichbarer Ausbeute – wie beim Stand der Technik – zu reduzieren.

Überraschenderweise wurde ein Verfahren zur Herstellung des Trinatriumsalzes von 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-Na_3) gefunden, das sich dadurch auszeichnet, dass die Mutterlauge nach der Abtrennung des Trinatriumsalzes von 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_3) auf einen pH-Wert von 5,5 bis 8 eingestellt wird. Im Gegensatz dazu wird bei Verfahren gemäß dem Stand der Technik die Mutterlauge auf einen pH-Wert von 2 bis 4 eingestellt, wie beispielsweise in DE 37 29 029 A1 beschrieben. Durch die Absenkung des pH-Wertes von ≥ 12 auf einen pH-Wert von 5,5 bis 8 ist deutlich weniger Säure notwendig, als bei einem Verfahren, das direkt nach der Abtrennung des Trinatriumsalzes von 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-Na_3) einen pH-Wert von kleiner 4 benötigt. Bei einem pH-Wert von 5,5 bis 8 kann ebenfalls die in der Mutterlauge noch verbliebenen 2,4,6-Trimercapto-s-triazin-Verbindungen ausgefällt werden, jedoch als Mononatriumsalz (TMT-Na_1) anstatt in Form des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-H_3). Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das aus der Mutterlauge ausgefällte und abgetrennte Mononatriumsalz (TMT-Na_1) durch pH-Werterhöhung wieder in Lösung gebracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um denselben pH-Wert wie er auch bei der Umsetzung des Cyanurchlorids eingestellt wird. Auf diese Weise kann diese Lösung dem Reaktor nach der Reaktion aber vor der Ausfällung des Trinatriumsalzes (TMT-Na_3) zurückgeführt werden. Bei Verfahren gemäß dem Stand der Technik wird das 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-H_3) in Natronlauge gegeben, um wiederum das Trinatriumsalz (TMT-Na_3) ausfällen zu können. Da das Trinatriumsalz (TMT-Na_3) in der Regel bei einem pH-Wert ≥ 12 ausfällt, ist nun eine pH-Werterhöhung von 2 bis 4 auf ≥ 12 notwendig. Somit sind in den Verfahren gemäß dem Stand der Technik erhebliche Mengen an Säuren und Basen nötig. Hingegen sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die pH-Wertänderungen kleiner und somit wird weniger Säure bzw. Base benötigt. Überraschend war es ferner, dass neben dem Einsparen an Säure und Base

auch die Gesamtausbeute an dem Trinatriumsalz (TMT-Na_3) mit der Gesamtausbeute von Verfahren gemäß dem Stand der Technik vergleichbar ist.

Weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Möglichkeit den bei der Umsetzung des Cyanurchlorids entstehenden Schwefelwasserstoff zu isolieren, mit Natronlauge umzusetzen und der Reaktion zurückzuführen. Auf diese Weise kann die Wirtschaftlichkeit und die Umweltverträglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahren noch weiter bessert werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung des Trinatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_3), wobei Cyanurchlorid in einem wässrigen Medium bei einer Temperatur von 20 bis 70°C mit NaSH, Na_2S oder einer Mischung dieser beiden Verbindungen bei einem pH-Wert von 7 bis 11 umgesetzt wird und anschließend bei einem pH-Wert von ≥ 12 und einer Temperatur von 0 bis 20 °C das Trinatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_3) ausgefällt und abgetrennt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Mutterlauge nach dem Abtrennschritt des Trinatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_3) auf einen pH-Wert von 6 bis 8 eingestellt wird, wobei das Mononatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_1) ausfällt.

Bei der Umsetzung des Cyanurchlorids in dem erfindungsgemäßen Verfahrens werden als schwefelhaltige Komponente vorzugsweise NaSH und/oder Na_2S eingesetzt. Es kann auch eine Mischung aus NaSH und Na_2S eingesetzt werden, bevorzugt mit einem molaren Verhältnis von Na_2S zu NaSH von 1:1 bis 1:4, insbesondere von 1:2 bis 1:4. Als weitere schwefelhaltige Komponente kann auch eine wässrige Lösung an NaSH, Na_2S und Natronlauge, wie sie bei der Gaswäsche von Schwefelwasserstoff mittels Natronlauge entsteht, eingesetzt werden. Vorzugsweise wird sowohl NaSH und/oder Na_2S als auch eine wässrige Lösung an NaSH, Na_2S und Natronlauge eingesetzt. Das molare Verhältnis von der Gesamtmenge an Schwefel zum Cyanurchlorid beträgt bei der Reaktion vorzugsweise mindestens 3 : 1, bevorzugt jedoch 3,5 : 1 bis 9 : 1 und besonders bevorzugt von 4 : 1 bis 8 : 1. Die Umsetzung des Cyanurchlorids erfolgt in

dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise bei einem pH-Wert von 9 bis 11, bevorzugt von 10 bis 11. Die Temperatur beträgt hierbei vorzugsweise 40 bis 60°C, bevorzugt von 45 bis 55°C und besonders bevorzugt 50°C. Im Anschluss an die Reaktion bzw. Zugabe der Edukte kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Nachreaktion bei derselben Temperatur als auch bei demselben pH-Wert wie die Hauptreaktion durchgeführt werden.

Damit das Trinatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_3) nahezu vollständig ausgefällt werden kann, wird nach der Reaktion bzw. nach der Nachreaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens der pH-Wert der Reaktionslösung vorzugsweise auf ≥ 12, bevorzugt auf einen pH-Wert von 12 bis 13,5 eingestellt. Ferner ist es empfehlenswert die Reaktionslösung auf eine Temperatur von 5 bis 30°C, bevorzugt auf 10 bis 20°C abzukühlen. Das auf diese Weise ausgefällte Trinatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_3) kann nun mittels eines Trennverfahrens abgetrennt werden, vorzugsweise erfolgt die Abtrennung des Trinatriumsalzes in dem erfindungsgemäßen Verfahrens mittels eines mechanischen Trennverfahrens, wie beispielsweise Filtration, Zentrifugieren oder Dekantieren.

Das Filtrat bzw. nach der Abtrennung des Trinatriumsalzes (TMT-Na_3) vorliegende wässrige Phase wird im Rahmen dieser Erfindung als Mutterlauge bezeichnet. Vorzugsweise wird diese Mutterlauge in dem erfindungsgemäßen Verfahren auf einen pH-Wert von 6 bis 8, bevorzugt auf einen pH-Wert von 6,5 bis 7,5 und besonders bevorzugt auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Der pH-Wert kann mittels einer anorganischen Säure eingestellt werden, bevorzugt erfolgt dies mittels Salzsäure und besonders bevorzugt mittels einer 10 bis 25 %igen und ganz besonders bevorzugt mittels einer 16 bis 22 %igen Salzsäure. Bei diesem pH-Wert kann das Mononatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_1) ausgefällt werden, das ähnlich wie das 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-H_3) eine geringe Löslichkeit in Wasser aufweist. Vorzugsweise erfolgt diese bei einer Temperatur von 10 bis 45°C, bevorzugt bei einer Temperatur von 30 bis 45°C.

Das ausgefällte Mononatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_1) kann anschließend in dem erfindungsgemäßen Verfahren mittels eines Trennverfahrens, vorzugsweise mittels eines mechanischen Trennverfahrens, wie beispielsweise Filtration, Zentrifugieren oder Dekantieren, von der Mutterlauge abgetrennt werden.

Das abgetrennte Mononatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_1) kann nun in dem erfindungsgemäßen Verfahrens bei einem pH-Wert von 9 bis 11, bevorzugt bei einem pH-Wert von 10 bis 11 in einem wässrigen Medium in Lösung gebracht werden. Vorzugsweise wird hierfür Natronlauge, bevorzugt eine 5 bis 60%ige, besonders bevorzugt eine 30 bis 55%ige Natronlauge eingesetzt. Als Temperatur kann eine Temperatur von 20 bis 50°C eingestellt werden. Bevorzugt wird das Mononatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_1) mittels Natronlauge bei einem pH-Wert von 10 bis 11 und einer Temperatur von 20 bis 50°C in Lösung gebracht, wobei sich das Dinatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_2) bildet.

Diese wässrige Lösung des Dinatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_2) kann nun in den Reaktor zurückgeführt werden, bevorzugt erfolgt dies nach der abgeschlossenen Reaktion und Nachreaktion des Cyanurchlorids, bevorzugt jedoch vor der Ausfällung des Trinatriumsalzes (TMT-Na_3).

Der pH-Wert des Filtrats aus der Abtrennung des Mononatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_1) kann nun noch weiter abgesenkt werden, vorzugsweise auf einen pH-Wert von 0 bis 4 und bevorzugt auf einen pH-Wert von 1,5 bis 2,5. Bei diesem pH-Wert kann nun das 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-H_3) ausgefällt und mittels eines Trennverfahrens abgetrennt werden. Dieses ausgefällte 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-H_3) kann in den Aufarbeitungsprozess der Mutterlauge zurückgeführt werden, vorzugsweise wird dieses der Mutterlauge vor dem Ausfällen des Mononatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_1) zugeführt.

Durch die Umsetzung des Cyanurchlorids mit NaSH, Na_2S oder einer Mischung dieser beiden Verbindungen wird Schwefelwasserstoff freigesetzt bzw. liegt in der wässrigen

Lösung vor. Aus umweltschutztechnischen Gründen als auch um die Reinheit des Zielproduktes zu erhöhen, wird der entstandene Schwefelwasserstoff vorzugsweise aufgefangen und durch ein oder mehrere Gaswäscher mit Natronlauge geleitet. Diese mit Schwefelwasserstoff umgesetzte Natronlauge kann nun dem Reaktor wieder als Edukt zurückgeführt werden. Vorteilhaft ist es, der Mutterlauge vor dem Ausfällen des Mononatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_1) ein Unterdruck von < 1000 mbar angelegt wird, bevorzugt wird ein Druck von 150 bis 250 mbar angelegt. Der Druck und die Temperatur sollte so gewählt werden, dass möglichst wenig Wasser in die Gasphase übergeleitet wird, daher wird die Mutterlauge vorzugsweise bei einer Temperatur von 10 bis 55°C, bevorzugt von 30 bis 45°C entgast. Die entweichenden Gase werden nun vorzugsweise durch ein oder mehrere Gaswäscher mit Natronlauge geleitet. Die durch die Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Natronlauge entstehende wässrige Lösung an NaSH, Na_2S und Natronlauge kann nun in den Reaktor, der für die Umsetzung des Cyanurchlorids mit NaSH und/oder Na_2S dient, zurückgeführt werden.

Figur 1 zeigt ein Verfahrensfließbild, das die bevorzugten Verfahrensschritte und Stoffströme des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsform beschränkt sein soll.

Beispiel 1:

In einem Reaktor werden 2,1 l einer 40 Gew.-%igen NaSH vorgelegt und 1,5 l einer 50 Gew.-%igen Natronlauge und eine wässrige Cyanurchlorid-Suspension (2,7 kg Cyanurchlorid in 4,5 l Wasser) werden bei einem pH-Wert von 10,5 und einer Temperatur von 50°C zudosiert. Nach der Zudosierung lässt man die Reaktionsmischung noch weitere 30 Minuten nachreagieren. Mittels einer 50 Gew.-%igen Natronlauge wird der pH-Wert auf 12,5 - 13 eingestellt. Man lässt die Reaktionsmischung auf 20°C abkühlen. Das sich nun bildende TMT-Na_3 wird nun mittels Zentrifuge von der Mutterlauge abgetrennt.

Beispiel 2:

941,2 g der in Beispiel 1 hergestellten Mutterlauge werden mittels 227,6 g einer 16,22 Gew.-%igen Salzsäure auf pH = 2 eingestellt. Bei einem Druck von 200 mbar und einer Temperatur von 40°C wird die Mutterlauge entgast, es entweicht ein Gemisch aus Schwefelwasserstoff und Wasser. Gleichzeitig scheidet sich TMT-H3 ab, welches man absetzen lässt und das Filtrat anschließend abfiltriert. Dieser Filterkuchen (48,8 g) wird mit 63,0 g einer 19,75 Gew.-%igen Natronlauge und 71,8 g Wasser versetzt, so dass man einen pH-Wert von 12,5 erhält. Bei einer Temperatur von 40 – 45°C scheidet sich nun das TMT-Na_3 ab, welches wiederum mittels Filtrieren bei einer Temperatur von 20°C von dem Filtrat getrennt wird.

Der Verbrauch an HCl beträgt 1,025 mol und an NaOH 0,311 mol.

Beispiel 3:

941,7 g der in Beispiel 1 hergestellten Mutterlauge werden mittels 164,4 g einer 16,22 Gew.-% igen Salzsäure auf pH = 7 eingestellt. Bei einem Druck von 200 mbar und einer Temperatur von 40°C wird die Mutterlauge entgast, es entweicht ein Gemisch aus Schwefelwasserstoff und Wasser. Gleichzeitig scheidet sich TMT-Na_1 ab, welches man absetzen lässt und das Filtrat anschließend abfiltriert. Das Filtrat wird nun mittels 47,7 g einer 16,22 Gew.-%igen Salzsäure auf pH = 2 gebracht. Bei einer Temperatur von 40°C scheidet sich nun TMT-H_3 ab, welches mittels Absetzen und Filtrieren abgetrennt wird. Der Filterkuchen mit TMT-Na_1 (40,5 g) und der Filterkuchen mit TMT-H_3 (10,7 g) werden vereinigt und mit 46,7 g einer 19,75 Gew.-%igen Natronlauge und 48,8 g Wasser versetzt, so dass man einen pH-Wert von 12,5 erhält. Bei einer Temperatur von 40 – 45°C scheidet sich nun das TMT-Na_3 ab, welches wiederum mittels Filtrieren bei einer Temperatur von 20°C von dem Filtrat getrennt wird.

Der Verbrauch an HCl beträgt (0,741 + 0,215) mol = 0,956 mol und an NaOH 0,230 mol.

Die beiden Beispiele 2 und 3 zeigen, dass der Verbrauch an Salzsäure und Natronlauge und damit die in der Anlage anfallende Kochsalzfracht in Beispiel 3 geringer ist.

Beispiel 4:

Die in Beispiel 1 hergestellten Mutterlauge wird mittels einer 12 Gew.-%igen Salzsäure auf pH = 7 eingestellt. Bei einem Druck von 200 mbar und einer Temperatur von 45°C wird die Mutterlauge entgast, es entweicht ein Gemisch aus Schwefelwasserstoff und Wasser. Gleichzeitig scheidet sich TMT-Na_1 ab, welches man absetzen lässt und das Filtrat anschließend abdekantiert.

Der Filterkuchen mit TMT-Na_1 wird mit einer 50 Gew.-%igen Natronlauge versetzt und die erhaltene Lösung auf einen pH-Wert von 10,5 eingestellt. Die erhaltene Lösung wird dem Reaktorausgang vor Fällung des TMT-Na_3 zugeführt.

Das Filtrat aus der Abtrennung des TMT-Na_1 wird mittels einer 12 Gew.-%igen Salzsäure auf pH = 2 gebracht. Es scheidet sich nun TMT-H_3 ab, welches mittels Absetzen und Dekantieren abgetrennt und der Mutterlauge aus Beispiel 1 zugefügt wird.

Auf diese Weise lässt sich die Gesamtausbeute auf 92,9 % bezogen auf das eingesetzte Cyanurchlorid steigern.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung des Trinatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_3), wobei Cyanurchlorid in einem wässrigen Medium bei einer Temperatur von 20 bis 70°C mit NaSH, Na_2S oder einer Mischung dieser beiden Verbindungen bei einem pH-Wert von 7 bis 11 umgesetzt wird und anschließend bei einem pH-Wert von ≥ 12 und einer Temperatur von 0 bis 20 °C das Trinatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_3) ausgefällt und abgetrennt wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Mutterlauge nach dem Abtrennschritt des Trinatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_3) auf einen pH-Wert von 6 bis 8 eingestellt wird, wobei das Mononatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_1) ausfällt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Mutterlauge auf eine Temperatur von 10 bis 45°C eingestellt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das ausgefällte Mononatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_1) aus der Mutterlauge mittels eines mechanischen Trennverfahrens abgetrennt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der pH-Wert des Filtrats aus der Abtrennung des Mononatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_1) auf einen pH-Wert von 1,5 bis 2,5 eingestellt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,

dass das ausfallende 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-H_3) mittels eines Trennverfahrens abgetrennt wird und das erhaltene 2,4,6-Trimercapto-s-triazin (TMT-H_3) der Mutterlauge vor dem Ausfällen des Mononatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_1) zugeführt wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Mononatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_1) mittels Natronlauge bei einem pH-Wert von 10 bis 11 und einer Temperatur von 20 bis 50°C in Lösung gebracht wird, wobei sich das Dinatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_2) bildet.

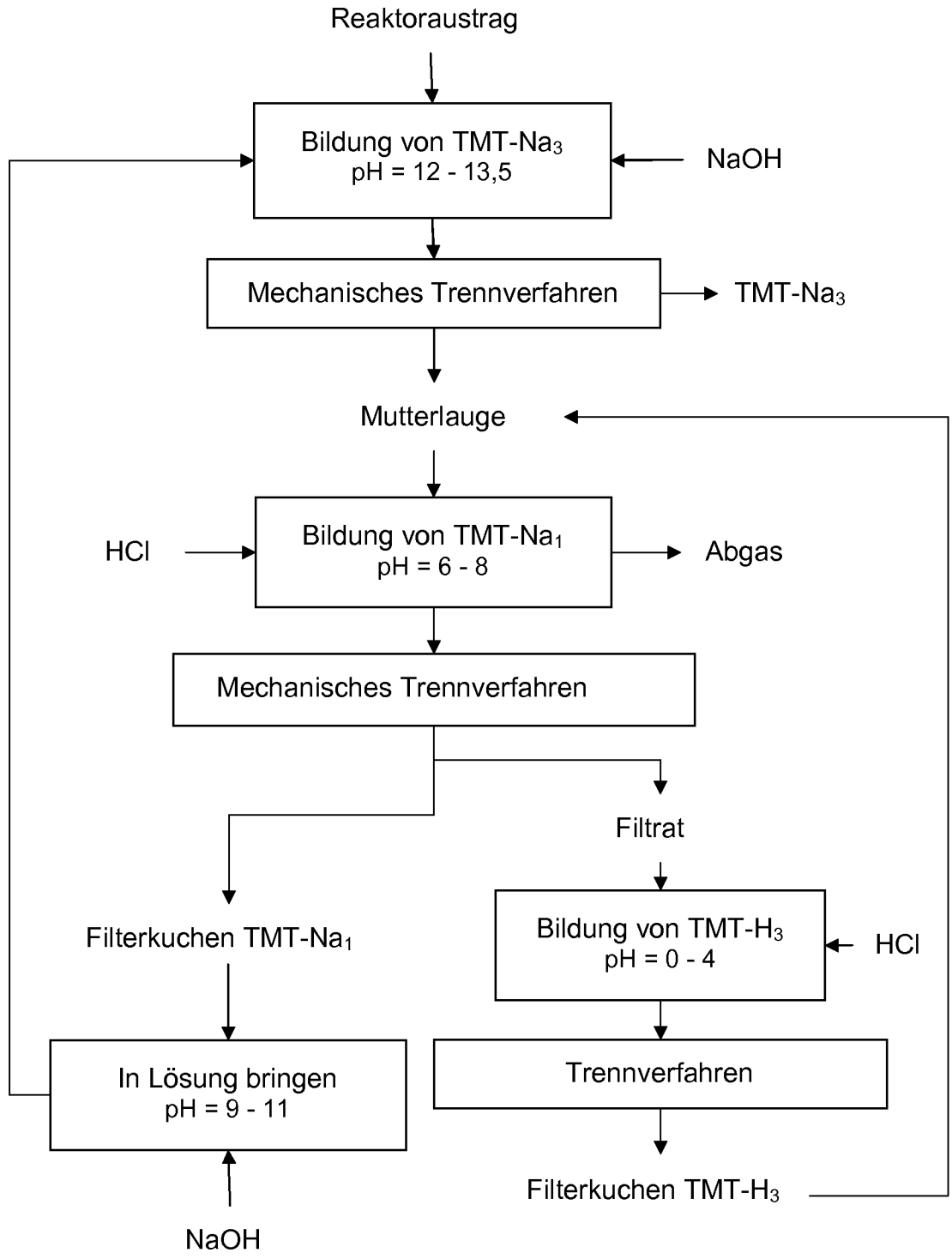
7. Verfahren gemäß Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die wässrige Lösung des Dinatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_2) in den Reaktor zurückgeführt wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Mutterlauge vor dem Ausfällen des Mononatriumsalzes des 2,4,6-Trimercapto-s-triazins (TMT-Na_1) ein Unterdruck von < 1000 mbar angelegt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei einer Temperatur von 10 °C bis 55 °C die Mutterlauge entgast wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass die entweichenden Gase durch ein oder mehrere Gaswäscher mit Natronlauge geleitet werden.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass die wässrige Lösung an NaSH, Na_2S und Natronlauge in den Reaktor zurückgeführt wird.


Reaktoraustrag
Bildung von TMT-Na3
pH = 12 - 13,5
NaOH
Mechanisches Trennverfahren
TMT-Na3
Mutterlauge
HCl
Bildung von TMT-Na1
pH = 6 - 8
Abgas
Mechanisches Trennverfahren
Filtrat
Filterkuchen TMT-Na1
Bildung von TMT-H3
pH = 0 - 4
HCl
In Lösung bringen
pH = 9 - 11
Trennverfahren
Filterkuchen TMT-H3
NaOH

Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D251/38

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)
C07D

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 563 267 A (CHRIST JR CHARLES S [US] ET AL) 8 October 1996 (1996-10-08) cited in the application column 1, line 41 - column 1, line 54; claims; examples	1-11
A	EP 0 413 980 A (DEGUSSA [DE]) 27 February 1991 (1991-02-27) cited in the application page 1, line 41 - page 1, line 47; claims; examples	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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
2 Juni 2009	17/06/2009

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, Fax: (+31-70) 340-3016	Schmid, Arnold

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/054807

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5563267 A	08-10-1996	EP 0737679 A1	16-10-1996
		JP 9003051 A	07-01-1997
EP 0413980 A	27-02-1991	DE 3927470 A1	21-02-1991
		JP 2834557 B2	09-12-1998
		JP 3141269 A	17-06-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/054807

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07D251/38

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07D

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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 563 267 A (CHRIST JR CHARLES S [US] ET AL) 8. Oktober 1996 (1996-10-08) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 41 - Spalte 1, Zeile 54; Ansprüche; Beispiele	1-11
A	EP 0 413 980 A (DEGUSSA [DE]) 27. Februar 1991 (1991-02-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 41 - Seite 1, Zeile 47; Ansprüche; Beispiele	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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
2. Juni 2009	17/06/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schmid, Arnold

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/054807

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5563267 A	08-10-1996	EP 0737679 A1	16-10-1996
		JP 9003051 A	07-01-1997
EP 0413980 A	27-02-1991	DE 3927470 A1	21-02-1991
		JP 2834557 B2	09-12-1998
		JP 3141269 A	17-06-1991