



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.III.1966 (P 113 251)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.XII.1968

Kl. 12 p, 9

MKP C 07 d

19/38

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Zbigniew Piątkowski, mgr Sławomira Środulska, mgr inż. Mikołaj Niszczyński, Witold Czudy

Właściciel patentu: Zjednoczone Zespoły Gospodarcze Sp. z o.o., Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania 4-stylbenobenzimidazolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 4-stylbenobenzimidazolu, przedstawionego wzorem 1. Związek ten stosuje się jako środek do rozjaśniania tkanin wykonanych z włókien sztucznych i naturalnych.

Znane są różne środki i sposoby rozjaśniania lub wybielania tkanin. Najbardziej rozpowszechnionym sposobem kompensowania żółtawego odcienia białych tkanin jest podbarwienie ich na niebiesko, co jednak doprowadza po pewnym czasie do zszarzenia tkaniny. Używanie silnych środków utleniających, jak np. chloru, powoduje szybko niszczenie tkaniny.

Inny rodzaj bardziej nowoczesnego rozjaśniania tkanin stanowi tzw. „bielenie optyczne”. Działanie wybielaczy optycznych polega na kompensacji żółtawego zabarwienia białych tkanin przez absorpcję promieni ultrafioletowych zawartych w świetle widzialnym i emisji widzialnego promieniowania w zakresie błękitu lub fioletu, co pozwala na uzyskanie wrażenia wyraźnej bieli materiału. Działanie rozjaśniające wybielaczy optycznych jest dobrze widoczne w świetle dziennym, natomiast dla uzyskania dobrego efektu w świetle sztucznym stosuje się dodawanie do kąpieli bielenia innych rozjaśniających środków chemicznych.

Obecnie stosowane wybielacze optyczne stanowią najczęściej związki powstałe z połączenia kwasu dwuaminostylbenodwusulfonowego z chlorkiem cyjanurowym lub kwasu 4,4'-dwanilidokarbami-

2

dostylbeno-2,2'-dwusulfonowego. Związki te stosuje się zasadniczo do włókien celulozowych, natomiast do włókien poliamidowych i poliakrylowych stosuje się przeważnie ester etylowy kwasu 5,6-benzenokumaryno-3-karboksylowego lub 1,2-dwubenzimidazoloetylen. Do wełny stosuje się sulfonowany dwufenyloimidazol.

Wadą opisanych związków jest ich skomplikowana i trudna do przeprowadzenia synteza. Ponadto związki te są bardzo kosztowne. Dalszą niedogodnością ich zastosowania jest powstawanie różnych odcieni rozjaśnianych tkanin.

Znane są również związki typu stylbenobenzimidazolu. Można je otrzymać kilkoma metodami, np. działaniem chlorku kwasu 4,4'-stylbenodwukarboksylowego na o-nitroanilinę lub o-fenylenodwuaminę, lub też przez ogrzewanie o-fenylenodwuaminy z kwasem 4,4'-stylbenodwukarboksylowym w środowisku kwasu polifosforowego, co znane jest ze szwajcarskiego opisu patentowego nr 381237.

Celem wynalazku jest opracowanie łatwego sposobu otrzymywania środka rozjaśniającego opartego na tanich i ogólnie dostępnych surowcach. Droga wszechstronnych doświadczeń stwierdzono, iż 4-stylbenobenzimidazol, otrzymany sposobem według wynalazku, ma pierwszorzędne własności rozjaśniające.

Sposobem według wynalazku kwas para-aminobenzoowy przeprowadza się w chlorowodorek, a następnie dwuazuje się go w granicach tempera-

tur od -10 do $+15^{\circ}\text{C}$. Zdwuazowany produkt poddaje się reakcji z kwasem cynamonowym w środowisku wodno-acetonowym w obecności katalizatora. Reakcja przebiega według schematu 1. Jako katalizator stosuje się chlorek miedziowy lub też mieszaniny innych soli miedziowych z chlorkiem miedziowym w roztworze wodnym lub też osadzone na nośniku. Zawartość chlorku miedziowego w mieszaninie katalitycznej nie może wynosić mniej niż 80% wagowych. Uzyskany produkt oczyszcza się i po osiągnięciu temperatury topnienia 244°C stapia się z orto-fenyleneodwuaminą, przy czym reakcja przebiega według schematu 2. Stapianie prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze $105-210^{\circ}\text{C}$.

Ogrzewanie prowadzi się początkowo w temperaturze 105°C , aby uniknąć zbyt silnego pienienia, a następnie podwyższa się temperaturę stopniowo w celu skrócenia czasu reakcji. Im wyższa temperatura, tym krótszy czas reakcji. Najwygodniej jest zakończyć proces w temperaturze 200°C . Czas stapiania wynosi wtedy około 5 godzin.

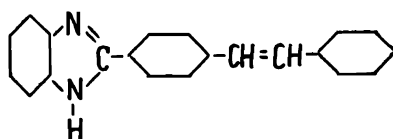
Związek wytworzony sposobem według wynalazku można zastosować do rozjaśniania lub wybielania tkanin z różnego rodzaju włókna, szczególnie zaś włókien syntetycznych, jak nylon, stylon i ich pochodne. Otrzymany sposobem według wynalazku związek cechuje bardzo dobre powinowactwo do włókna oraz to, że dobrze „ciągnie” z kąpeli alkalicznej, obojętnej i słabo kwaśnej. Spełnia on ponadto dobrze swoje zadanie w obecności substancji utleniających, np. nadboranu sodowego.

Związek wytworzony sposobem według wynalazku stosuje się zarówno ze środkami piorącymi, jak też tylko w kąpeli płuczającej.

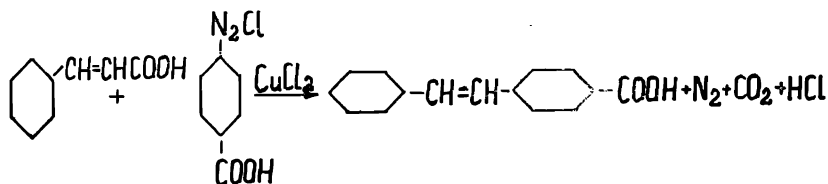
Przykład. 250 g kwasu para-aminobenzoowego zadaje się 586 ml stężonego kwasu solnego i chłodzi do temperatury około -10°C , po czym wkrapla 139 g azotynu sodu, rozpuszczonego w 252 ml wody. Po zakończeniu reakcji dwuazowania roztwór sączy się i dodaje do niego 442 g uwodnionego octanu sodowego. Następnie dodaje się 278 g kwasu cynamonowego rozpuszczonego w 2500 ml acetonu oraz jako katalizator 86 g chlorku miedziowego rozpuszczonego w 264 ml wody. Na początku reakcji roztwór chłodzi się i po upływie 1,5 godziny ogrzewa się do temperatury 17°C , a po następnej godzinie do temperatury 30°C , w której reakcja kończy się. Po zakończeniu reakcji warstwę acetonową z osadem kwasu 4-stylbenokarboksylowego oddziela się, sączy, oczyszcza i stapia z orto-fenyleneodwuaminą w obecności gazu obojętnego w temperaturze początkowo 105°C następnie podnosząc temperaturę do 210°C , przy czym otrzymuje się 4-stylbenobenzimidazol z wydajnością 90% w stosunku do kwasu 4-stylbenokarboksylowego.

Zastrzeżenie patentowe

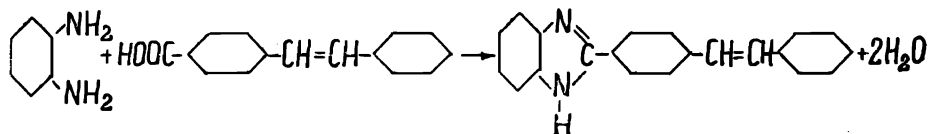
Sposób wytwarzania 4-stylbenobenzimidazolu o wzorze 1, **znamienny tym**, że zdwuazowany kwas para-aminobenzoowy poddaje się reakcji z kwasem cynamonowym w obecności katalizatora takiego, jak chlorek miedziowy, ewentualnie zmieszany z innymi solami miedziowymi, przy czym zawartość chlorku miedziowego w mieszaninie katalitycznej wynosi nie mniej niż 80% wagowych, a następnie otrzymany produkt oczyszcza się i stapia z orto-fenyleneodwuaminą w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze $105-210^{\circ}\text{C}$.



WZOR 1



SCHEMAT 1



SCHEMAT 2