



Patent dodatkowy
do patentu nr 45 670

Zgłoszono: 08.III.1965 (P 107 814)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.V.1967

Kl. 12 q, 1/02

MKP

C

07

d 55/44

UKD

Współtwórcy wynalazku: Marian Bałtorowicz, Jerzy Rzeszowski, Marta
Zębalska, Mieczysław Kowalski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania produktów kondensacji chlorku cyjanuru

1

Opis patentowy nr 45 670 dotyczy sposobu wytwarzania produktów kondensacji chlorku cyjanuru przez reakcję z aminami alifatycznymi lub aromatycznymi. Reakcję wymiany prowadzi się w zawiesinie wodnej chlorku cyjanuru w obecności lub nieobecności niejonowych lub anionoaktywnych środków powierzchniowo-czynnych, przy czym wymianę pierwszego atomu chloru w chlorku cyjanuru prowadzi się przy wartości pH = 3—4 i w temperaturze 0—2° w czasie dozowania aminy do zawiesiny wodnej chlorku cyjanuru oraz przy wartości pH = 3—5 i w temperaturze 0—6° do zakończenia reakcji. Wymianę drugiego atomu chloru na reszty amin alifatycznych lub aromatycznych prowadzi się przy wartości pH = 4—6,5 i w temperaturze 8—40°, zaś wymianę trzeciego atomu chloru na reszty amin alifatycznych lub aromatycznych oraz grupy —OH i —NH₂ prowadzi się przy nadmiarze aminy lub zasady nieorganicznej w temperaturze 75—100°.

W praktyce oznacza to, że reakcję wymiany trzeciego atomu chloru w chlorku cyjanuru na reszty amin alifatycznych lub aromatycznych oraz na grupy —OH i —NH₂ prowadzi się przy wartości pH wyższej od 7, co jest związane z koniecznością stosowania nadmiaru aminy lub zasady nieorganicznej w celu związania chlorowodoru wydzielającego się w reakcji. Również według innych znanych sposobów reakcję wymiany trzeciego atomu chloru w chlorku cyjanuru na reszty

2

amin prowadzi się przy wartości pH wyższej od 7, na przykład przy pH = 7,0—7,5 (opis patentowy nr 46295) lub przy pH = 7,5—8,0 (austriacki opis patentowy nr 169561). W niektórych publikacjach nie podano wartości pH, lecz z ilości zastosowanej aminy i węglanu sodowego oraz z opisanego sposobu prowadzenia procesu wynika, że reakcję tę prowadzi się w środowisku słabo alkalicznym — a więc przy wartości pH wyższej od 7 (opis patentowy nr 43529, brytyjski opis patentowy nr 814579).

Wadą znanych sposobów prowadzenia procesu wymiany trzeciego atomu chloru na reszty amin jest to, że nawet słabo alkaliczne środowisko reakcji, przy koniecznych dla tego stadium podwyższonych temperaturach reakcji, sprzyja powstawaniu produktów zmydlenia trzeciego atomu chloru i ułatwia częściową hydrolizę już podstawionych do pierścienia triazynowego grup aminowych. W konsekwencji końcowy produkt reakcji zostaje zanieczyszczony powstałymi produktami ubocznymi, co obniża jego jakość. Ma to szczególne znaczenie przy otrzymywaniu środków optycznie rozjaśniających, bowiem produkty uboczne reakcji nie tylko powodują pogorszenie jakości produktu, lecz również w znacznym stopniu obniżają jego wydajność na skutek częściowego wygaszania fluorescencji lub zmiany odcienia uzyskiwanych rozjaśnień.

3

Stwierdzono, że niedogodności tych można uniknąć w przypadku wymiany trzeciego atomu chloru na reszty amin aromatycznych nie zawierających grup sulfonowych lub karboksylowych takich jak: anilina, toluidyny, anizydyny oraz chlorowcoaniliny, jeżeli reakcję prowadzi się w środowisku słabo kwaśnym, korzystnie przy wartości $\text{pH} = 3-6$ w temperaturze $85-100^\circ\text{C}$.

Celem zwiększenia szybkości reakcji wydzielający się w procesie chlorowódór zobojętnia się wodorotlenkiem lub węglanem sodowym, które należy dodawać w takiej ilości i z taką szybkością by podczyn środowiska reakcji odpowiadał wartości $\text{pH} = 3-6$. Zakres ten musi być przestrzegany, bowiem przy wartości pH powyżej 6 łatwo powstają wspomniane wyżej produkty uboczne, natomiast przy wartości pH poniżej 3 w znacznym stopniu maleje szybkość reakcji wymiany atomu chloru na resztę aminy, a wzrasta szybkość reakcji hydrolizy już podstawionych grup aminowych. Przy wartości $\text{pH} = 3-6$ możliwość powstawania produktów ubocznych jest najmniejsza. Dzięki temu uzyskuje się wzrost wydajności oraz poprawę jakości gotowego produktu.

Przykład. Do zawiesiny wodnej 0,1 mola soli czterosodowej kwasu 4,4'-bis-[4''-(sulfofenylo-4''-amino)-6''-chloro-1'', 3'', 5''-triazynylo-2''-]-dwuaminostylbenodwusulfonowego-2,2', otrzymanej sposobem podanym w opisie patentowym nr 45670, wprowadza się 0,13 mola o-toluidyny i mie-

4

sza 4 godziny utrzymując temperaturę $90-100^\circ$, dozując jednocześnie 2n roztwór wodorotlenku sodowego w takiej ilości, by wartość pH mieszaniny wynosiła 4,0-5,5. Po tym czasie reakcja jest zakończona. Następnie, w celu całkowitego zobojętnienia masy poreakcyjnej i otrzymania końcowego produktu w postaci soli sodowej (ta postać posiada lepsze właściwości filtracyjne) mieszaninę alkalizuje się wodorotlenkiem lub węglanem sodowym do wartości $\text{pH} = 7,5-9,0$, ochładza do temperatury pokojowej i dodaje chlorku sodowego w ilości wynoszącej około 0,2 części na 1 część otrzymanej zawiesiny produktu. Wytrącony produkt sączy się i suszy w temperaturze 80° .

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania produktów kondensacji chlorku cyjanuru przez reakcję wymiany atomów chloru na reszty amin aromatycznych, przy zachowaniu określonej temperatury i określonej wartości pH przy wymianie pierwszego i drugiego atomu chloru według patentu nr 45670, **znamienny tym**, że po kolejnej wymianie dwóch atomów chloru na reszty amin aromatycznych, reakcję wymiany trzeciego atomu chloru na reszty amin aromatycznych nie zawierających grup sulfonowych i karboksylowych, takich jak anilina, toluidyny, anizydyny, chlorowcoaniliny, prowadzi się przy wartości $\text{pH} = 3-6$ w temperaturze $85-100^\circ\text{C}$.