

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96198594.1

[45]授权公告日 2002 年 4 月 24 日

[11]授权公告号 CN 1083441C

[22]申请日 1996. 11. 15 [24]颁证日 2002. 4. 24
[21]申请号 96198594.1
[30]优先权
[32]1995. 11. 28 [33]DE [31]19544269.5
[86]国际申请 PCT/EP96/05033 1996. 11. 15
[87]国际公布 WO97/19937 德 1997. 6. 5
[85]进入国家阶段日期 1998. 5. 27
[73]专利权人 拜尔公司
地址 联邦德国莱沃库森
[72]发明人 U·菲尔德胡伊斯 U·沃特
U·埃克斯泰 R·布罗克曼 D·菲德
[56]参考文献
DE2335570 1974. 1. 31 C07D55/20
US3951965 1976. 4. 20 C07D403/10
审查员 吴顺华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴玉和 周慧敏

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有双烷氧基三嗪基氨基的芪-二磺酸
类化合物或其衍生物的制备方法

[57]摘要

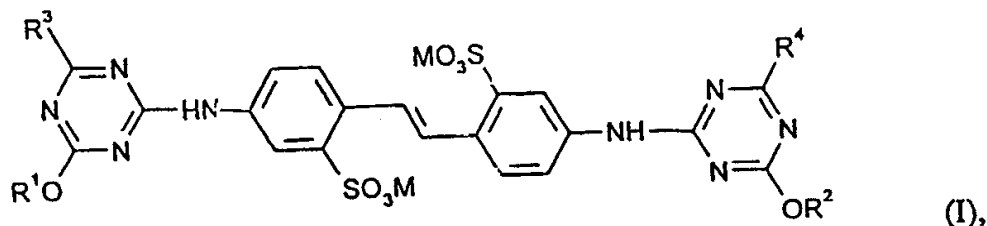
本发明公开了一种含有双-烷氧基三嗪基氨基的芪-二磺酸类化合物或其衍生物的制备方法,其特征在于使含有双-氯三嗪基氨基的芪芪-二磺酸类化合物或其衍生物与 C₁-C₄单链烷醇反应,每摩尔含有双-氯三嗪基氨基的芪芪-二磺酸类化合物或其衍生物使用至少 10 摩尔 C₁-C₄单链烷醇。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种相当于式 (I) 的含有双-烷氧基三嗪基氨基的芪-二磺酸类化合物或其衍生物的制备方法,

5



其中

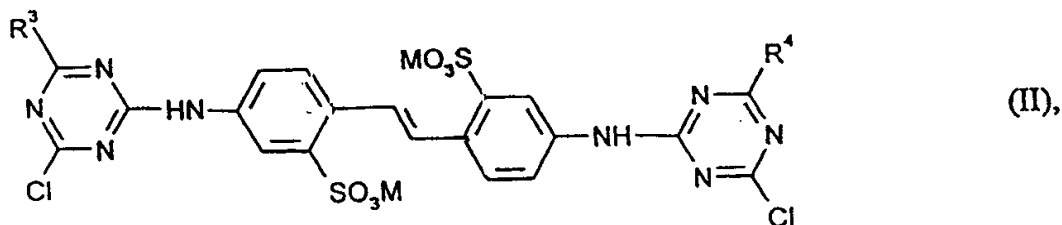
M 表示氢、碱金属离子或任选地取代的铵离子,

10 R¹ 和 R² 独立地表示 C₁-C₄ 烷基和

R³ 和 R⁴ 独立地表示氨基,

其特征在于使相当于式 (II) 的含有双-氯三嗪基氨基的芪-二磺酸类化合物或其衍生物与 C₁-C₄ 单链烷醇在酸结合剂存在下进行反应, 其中

15 少 10 摩尔 C₁-C₄ 单链烷醇:



其中

20 R³、R⁴ 和 M 具有如上的含义。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于每摩尔含有双-氯三嗪基

氨基的芪-二磺酸类化合物或其衍生物使用至少 20 摩尔 C_1-C_4 单链烷醇。

3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于使用甲醇作为 C_1-C_4 单链烷醇。

5 4. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于在作为酸结合剂的碱金属氢氧化物存在下进行反应。

说明书

含有双烷氧基三嗪基氨基的芪-二磺酸类化合物 或其衍生物的制备方法

5 本发明涉及含有双烷氧基三嗪基氨基的芪-二磺酸类化合物或其衍生物的制备方法，和它们作为有机物料，主要用于纸和纤维素，尤其是用于照相纸的荧光增白剂的用途。

人们已知很多基于取代的双三嗪基氨基-芪-2,2'-二磺酸类化合物的荧光增白剂，和它们的制备方法，其中在每种情况下，每个三嗪基团
10 除了被黄酮酸和胺取代之外还被烷氧基取代。

烷氧基通常在酸结合剂存在下在第一或第二阶段引入。于是，链烷醇与氰尿酸氯或仍含有两个氯原子的氰尿酸氯衍生物反应。由于氰尿酸氯的多级反应，发生许多不良副反应。在第三阶段，即仅还含有一个氯原子的氰尿酸氯衍生物中引入烷氧基需要特殊的条件，例如，在无水乙
15 二醇或乙二醇单烷基醚中在相应的醇钠存在下进行(DE-A-1444015)。

在 JP-A 305983 中，双-三嗪基氨基-芪-2,2'-二磺酸衍生物与 1: 2 比率的甲醇，或与稍微过量的甲醇反应。

DE-A-2335570 报导，如果使用乙二醇或乙二醇单烷基醚，可以在第三阶段与双-三嗪基氨基-芪-2,2'-二磺酸衍生物，即与在每个三嗪环上
20 仍带有一个氯原子的氰尿酸氯衍生物反应。然而，该方法的收率仅为 50 至 80%，因而使其不具吸引力。因此，人们需要一种方法，用该方法每氰尿酸氯单元可选择性地准确引入一个 C_{1-4} 烷氧基，不使用复杂和昂贵的试剂改善双-三嗪基氨基-芪-2,2'-二磺酸类化合物的收率。

现在我们发现了一种含有双-烷氧基三嗪基氨基的芪-二磺酸类化合物或其衍生物的制备方法，其中含有双-氯三嗪基氨基的芪-二磺酸类化合物与 C_1-C_4 单链烷醇反应，其特征在于每摩尔含有双-氯三嗪基氨基的芪-二磺酸类化合物或其衍生物使用至少 10 摩尔 C_1-C_4 单链烷醇。
25

在优选的实施方案中，每摩尔含有双-氯三嗪基氨基的芪-二磺酸类化合物或其衍生物使用至少 20 摩尔 C_1-C_4 单链烷醇。尤其优选的是，每
30 摩尔含有双-氯三嗪基氨基的芪-二磺酸类化合物使用 50-500 摩尔，尤其 100-300 摩尔 C_1-C_4 单链烷醇。

在同样优选的实施方案中， C_1-C_4 单链烷醇与水一起使用，反应混合

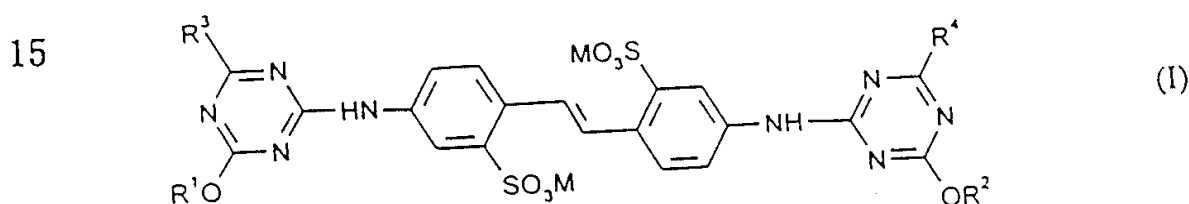
物的水含量基于反应混合物优选为按重量计 10-80%，优选按重量计 25-60%。

作为优选的 C_1-C_4 单链烷醇，使用甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、仲丁醇或叔丁醇，尤其是甲醇。

5 尤其优选制备 4,4'-双[6-烷氧基-1,3,5-三嗪-2-基-氨基]芪-2,2'-二磺酸或它们的衍生物的方法，其中在每种情况下三嗪基在 4 位上被氨基取代。

10 本发明的方法优选在酸结合剂存在下进行，碱金属氢氧化物，尤其是氢氧化钾或氢氧化钠优选用作酸结合剂。每摩尔含有双-氯三嗪基氨基的芪-二磺酸类化合物或其衍生物优选使用 2-6 摩尔当量的量，更优选 3-4 摩尔当量的量酸结合剂。

本发明的方法通常在 0°C 至反应混合物的沸点的温度，优选在 $15-80^{\circ}\text{C}$ 下进行。在本发明方法的优选实施方案中，制备通式 (I) 化合物：



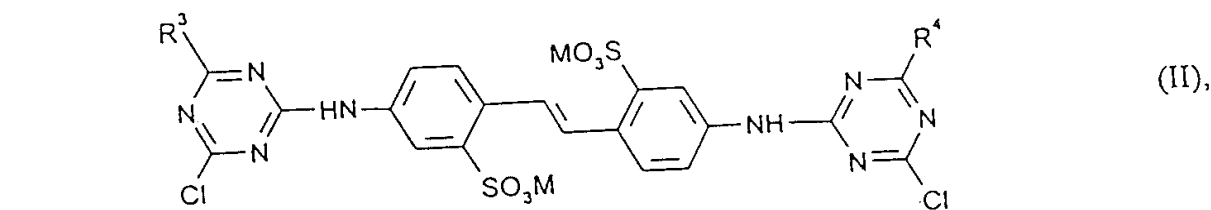
20 其中

M 表示氢、碱金属离子或任选地取代的铵离子，

R^1 和 R^2 独立地表示 C_1-C_4 烷基和

R^3 和 R^4 独立地表示氨基。

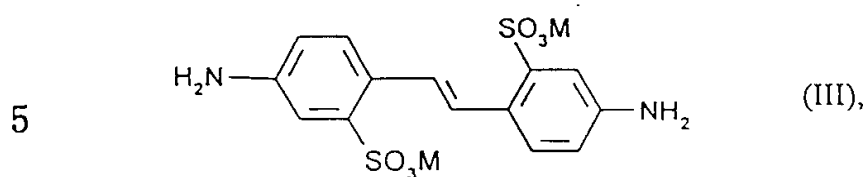
25 通过本发明的方法制备的式 (I) 优选化合物通过使如下式 (II) 化合物与 C_1-C_4 链烷醇反应得到：



其中

R^3 、 R^4 和M具有如上的含义。

式(II)化合物例如通过2当量氰尿酸氯与1当量式(III)化合物:



和总共2当量的化合物 R^3H 和 R^4H 以任何所需的顺序反应得到。

10 在式(II)化合物在制备后不马上分离的本发明的方法是优选的。尤其优选的是,在本发明的制备方法中,以含水反应溶液形式,如果需要,在浓缩后和如果需要(部分)脱盐后,使用式(II)化合物。

在本发明的另一优选实施方案中,由其中 R^3 和 R^4 独立地表示 NR^5R^6 的式(II)化合物得到式(I)化合物,其中 R^5 表示氢或任选地取代的 C_1-C_6 烷基, R^6 可采用如 R^5 的定义或表示任选地取代的 C_5-C_8 环烷基或任选地取代的 C_6-C_{10} 芳基,或 NR^5R^6 任选地表示 C_1-C_4 烷基-,尤其是甲基-取代的吗啉代、哌啶子基或六亚甲基亚氨基。

20 在 R^5 和 R^6 的定义中, C_1-C_6 烷基的优选取代基是例如羟基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_2-C_8 烷氧基取代的 C_2-C_8 烷氧基、 C_1-C_6 烷基氨基或 C_1-C_6 二烷基氨基、氰基或磺酸或磺酸酯(盐)。

C_5-C_8 环烷基的优选取代基是:卤素,尤其是氟、氯和溴、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、氨磺酰基或磺酰基,尤其是 C_1-C_4 烷基。

可任选地取代的 C_6-C_{10} 芳基尤其是磺基取代的苯基。

25 尤其优选, R^5 表示氢、甲基、磺基乙基或它们的碱金属盐或羟乙基,和 R^6 表示磺基乙基或它们的碱金属盐,羟乙基或二磺基取代的苯基。

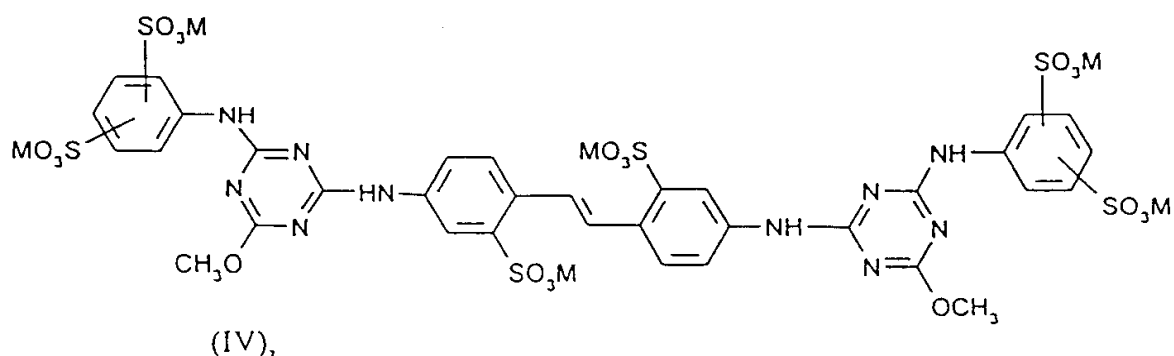
在尤其优选的实施方案中,基团 R^3 、 R^4 以及 R^1 和 R^2 是相同的。

优选表示氢或碱金属,例如钠、钾或锂的基团M在分子的每个磺酸基团中不能相同。

30 还优选调节本发明的方法得到的反应混合物至pH低于10,优选低于8,以便处理和优选通过蒸馏除去过量 C_1-C_4 单链烷醇。

本发明还涉及相应于式(IV)的式(I)化合物:

5



10 其中

M 具有如上含义。

式(IV)的优选化合物是其中末端苯环的 SO_3M 基团在 2-和 5-位上的化合物。

式(IV)化合物可通过上述方法的类似方法制备。

15 本发明还涉及含有至少两种不同的式(I)化合物的混合物，它通过上述方法的类似方法制备。

含有其中 R^1 和 R^2 表示甲基和 R^3 和 R^4 独立地表示氨基的式(I)的三种不同化合物的混合物是优选的。

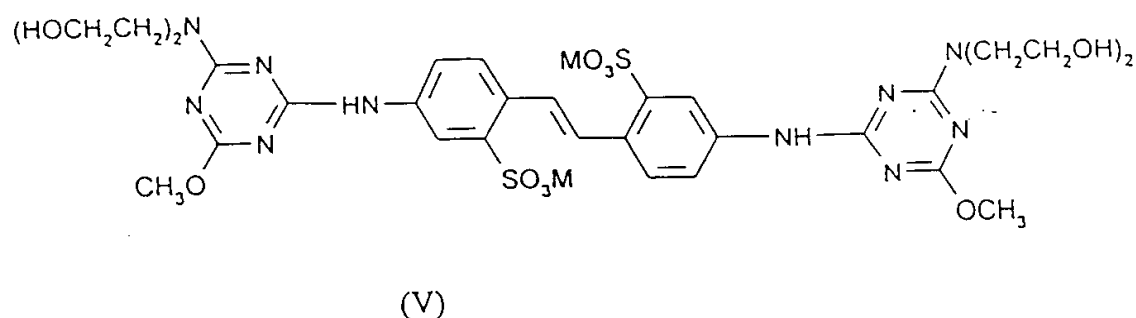
20 含有式(I)、(Ia)至(Ie)的至少三种不同化合物的混合物是尤其优选的，其中

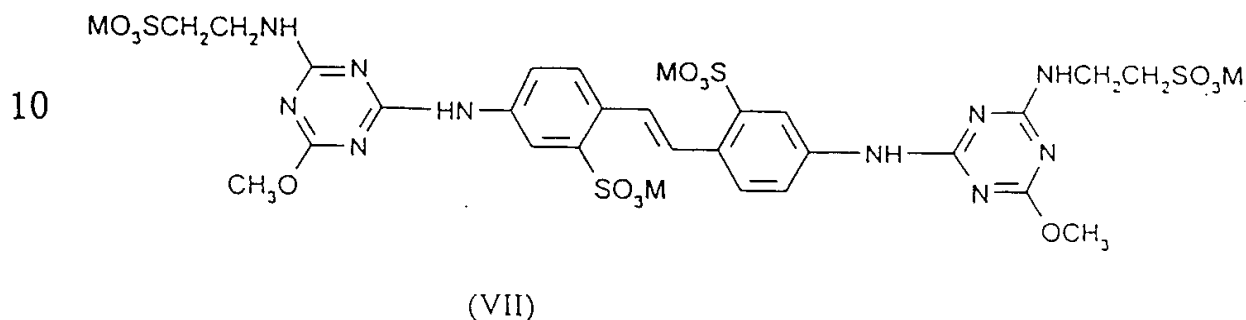
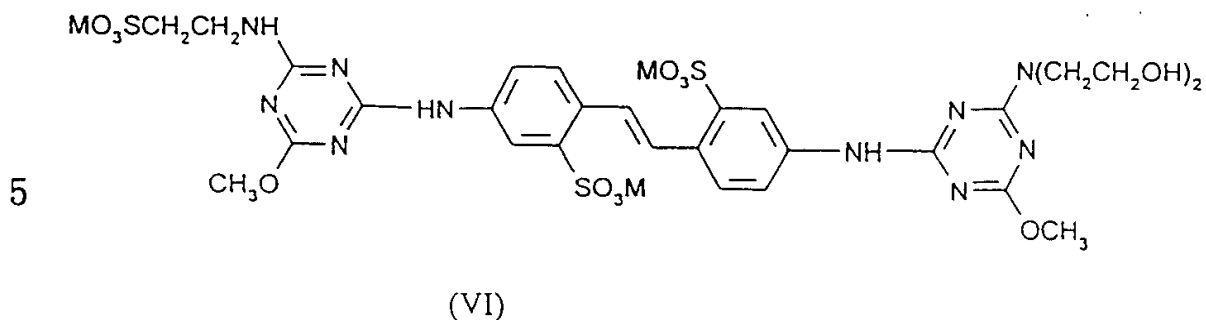
在(Ia)中 $\text{R}^3 = \text{R}^4$ ，

在(Ib)中 $\text{R}^3 = \text{R}^4$ ，但不同于(Ia)中的 R^3 和

在(Ie)中 R^3 与 R^4 不同。

尤其优选的混合物是式 V、VI 和 VII 化合物的混合物：





15

其中

M 含有如上所述的含义。

20

尤其优选的混合物含有：

5-25% 化合物 V

25-70% 化合物 VI 和

25-70% 化合物 VII。

25 根据本发明的方法制备的化合物 (I) 和式 (IV) 新化合物尤其合适用作有机物料，优选纤维素、聚酰胺、木材、丝绸和纸，尤其是照相纸的荧光增白剂。它们还可加入洗涤剂中。式 (I) 化合物可例如大量加入或应用于有待增白的材料的表面。尤其优选的用量是基于有待增白的材料按重量计 0.0001-2%。

在各种情况下在如下实施例中说明的百分数是按重量计。

30 实施例 1

首先将含有 10% 水的 1000g 甲醇加入反应容器中，然后加入 185g 10% 浓度的氢氧化钠溶液。使温度上升至 35℃，在 35℃ 在 1 小时内滴加

加热至约 35℃的 167g 4,4'-双[(4-(2,5-二磺基)苯氨基-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]-芪-2,2'-二磺酸六钠盐在 1275ml 水中的溶液,保持该温度 2 小时。

在反应后,在约 1 小时时间内,通过加入 10% 浓度盐酸将 pH 调节至 6.5-7.0。随后蒸馏出甲醇或甲醇/水,直至达到恒定的沸点 100℃,在约 30℃向物料中加水至 1500ml。

然后通过抽滤过滤,首先用兰带式过滤器,然后用 0.8μm 过滤器,以从溶液中除去所有干扰渗透流动的沉淀和悬浮的物质。将 1500ml 加入压力渗透容器中,在 40-50℃在约 40 巴下首先除去 500ml 渗透液。加入 500ml 水,第二次除去约 500ml 渗透液。加入 500ml 水,第三次除去约 500ml 渗透液。加入 500ml 水,第四次除去约 500ml 渗透液。在真空干燥箱(50℃)中在结晶盘中蒸发浓缩液至干,残余物在研钵中粉碎。

得到 160g 4,4'-双[(4-(2,5-二磺基)苯氨基-6-甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]-芪-2,2'-二磺酸六钠盐黄色粉末。

产物含有少于 2% 的氯化钠和约 1% 的水,因此得到理论值约 94% 的收率。

实施例 2

首先将含有 5% 水的 1000g 甲醇加入反应容器中,然后加入 185g 10% 浓度的氢氧化钠溶液。使温度上升至 40℃,在 40℃在 1 小时内加入 1200ml 含有 65g 4-[(4-二乙醇氨基-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]4'-[(4-磺基乙氨基-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]芪-2,2'-二磺酸三钠盐、15g 4,4'-双[(4-二乙醇氨基-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]芪-2,2'-二磺酸二钠盐和 65g 4,4'-双[(4-磺基乙氨基-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]芪-2,2'-二磺酸四钠盐的水溶液,保持该温度 2 小时。

在反应后,在约 1 小时时间内,通过加入 10% 浓度的盐酸将 pH 调节至 6.5-7.0。随后蒸馏出甲醇或甲醇/水,直至达到恒定的沸点 100℃,在约 40-50℃向物料中加水至 1800ml。然后通过抽滤过滤,首先用兰带式过滤器,然后用 0.8μm 过滤器,以从溶液中除去所有干扰渗透流动的沉淀和悬浮的物质。将 1800ml 加入压力渗透容器中,在 40-50℃在约 40 巴下首先除去 600ml 渗透液。加入 600ml 水,第二次除去约 600ml 渗透液。加入 600ml 水,第三次除去约 600ml 渗透液。加入 600ml 水,第四次除去约 600ml 渗透液。在真空干燥箱(50℃)中在结晶盘中蒸发浓

缩液至干，残余物在研钵中粉碎。

得到 140g 浅黄色粉末。

产物含有少于 1% 的氯化钠和少于 1% 的水，因此得到理论值约 95% 的收率。

5 实施例 3

首先将含有 5% 水的 1000g 甲醇加入反应容器中，然后加入 185g 10% 浓度的氢氧化钠溶液。使温度上升至 45℃，在 45℃ 在 1 小时内加入 600ml 加热至 45℃ 的含有 65g 4-[(4-二乙醇氨基-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]-4'-[(4-磺基乙氨基-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]芪-2,2'-二磺酸三钠盐、15g 4,4'-双[(4-二乙醇氨基-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]芪-2,2'-二磺酸二钠盐和 65g 4,4'-双[(4-磺基乙氨基-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]芪-2,2'-二磺酸四钠盐的水溶液，保持该温度 2 小时。

在反应后，在约 1 小时时间内，通过加入 10% 浓度的盐酸将 pH 调节至 6.5-7.0。随后蒸馏出甲醇或甲醇/水，直至达到恒定的沸点 100℃，在约 50℃ 向物料中加水至 1200ml。然后通过抽滤过滤，首先用兰带式过滤器，然后用 0.8μm 过滤器，以从溶液中除去所有干扰渗透流动的沉淀和悬浮的物质。将 1200ml 加入压力渗透容器中，在约 50℃ 在约 40 巴下首先除去 400ml 渗透液。加入 400ml 水，第二次除去约 400ml 渗透液。加入 400ml 水，第三次除去约 400ml 渗透液。加入 400ml 水，第四次除去约 400ml 渗透液。在真空干燥箱(50℃)中在结晶盘中蒸发浓缩液至干，残余物在研钵中粉碎。

得到 140g 黄色粉末。

产物含有少于 1% 的氯化钠和少于 1% 的水，因此得到理论值约 95% 的收率。

25 实施例 4

首先将含有 10% 水的 1000g 乙醇加入反应容器中，然后加入 185g 10% 浓度的氢氧化钠溶液。使温度上升至 45℃，在 45℃ 在 1 小时内滴加加热至约 45℃ 的 167g 4,4'-双[(4-(2,5-二磺基)苯氨基-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]-芪-2,2'-二磺酸六钠盐在 1275ml 水中的溶液，保持该温度 4 小时。

在反应后，在约 1 小时时间内，通过加入 10% 浓度的盐酸将 pH 调节至 6.5-7.0。随后蒸馏出乙醇或乙醇/水，直至达到恒定的沸点 100℃，在

约 50℃ 向物料中加水至 1500ml.

然后通过抽滤过滤, 首先用兰带式过滤器, 然后用 0.8 μ m 过滤器, 以从溶液中除去所有干扰渗透流动的沉淀和悬浮的物质. 将 1500ml 加入压力渗透容器中, 在 40-50℃ 在约 40 巴下首先除去 500ml 渗透液.

5 加入 500ml 水, 第二次除去约 500ml 渗透液. 加入 500ml 水, 第三次除去约 500ml 渗透液. 加入 500ml 水, 第四次除去约 500ml 渗透液.

在真空干燥箱 (50℃) 中在结晶盘中蒸发浓缩液至干, 残余物在研钵中粉碎.

得到 165g 4,4'-双[(4-(2,5-二磺基)苯氨基-6-乙氧基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]-芪-2,2'-二磺酸六钠盐黄色粉末.

产物含有少于 2% 的氯化钠和 2% 的水, 因此得到理论值约 93% 的收率.

实施例 5

15 首先将 425g 甲醇和 75ml 水加入反应容器中, 然后加入 18g 45% 浓度的氢氧化钠溶液. 然后加入 83g 水含量为 40% 的 4,4'-双(2-苯氨基-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]-芪-2,2'-二磺酸二钠盐, 将混合物回流加热. 在回流温度下 1 小时后, 在约 70℃ 加入 10ml 饱和氯化钠溶液, 使混合物冷却至室温, 通过抽滤过滤固体, 用 160g 甲醇洗涤, 在 50℃ 真空下干燥.

20 得到 49g 4,4'-双(2-苯氨基-6-甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]-芪-2,2'-二磺酸二钠盐黄色粉末. 相应于理论值的约 99.5%.

实施例 6

25 首先将 800g 甲醇和 350ml 水加入反应容器中, 然后加入 81g 10% 浓度的氢氧化钠溶液. 然后加入 100g 水含量为 40% 的 4,4'-双[(2-(4-磺基)苯氨基-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]-芪-2,2'-二磺酸四钠盐, 将混合物加热至 60℃, 在 60℃ 保持 1 小时.

30 在反应后, 在约 1 小时时间内, 通过加入 10% 浓度的盐酸将 pH 调节至 6.5-7.0. 随后蒸馏出甲醇或甲醇/水, 直至达到恒定的沸点 100℃, 在约 50℃ 向物料中加水至 500ml, 用 10% 浓度的氢氧化钠将 pH 调节至 9.0.

然后通过抽滤过滤, 首先用兰带式过滤器, 然后用 0.8 μ m 过滤器, 以从溶液中除去所有干扰渗透流动的沉淀和悬浮的物质.

将 500ml 加入压力渗透容器中，在 40-50℃ 在约 40 巴下首先除去 150ml 渗透液。加入 150ml 水，第二次除去约 150ml 渗透液。加入 150ml 水，第三次除去约 150ml 渗透液。加入 150ml 水，第四次除去约 150ml 渗透液。在真空干燥箱 (50℃) 中在结晶盘中蒸发浓缩液至干，残余物在 5 研钵中粉碎。

得到 56g 4,4'-双[(2-(4-磺基)苯氨基-6-甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]-芪-2,2'-二磺酸四钠盐黄色粉末。

产物含有 1% 的氯化钠和 2% 的水，因此得到理论值约 92% 的收率。