



(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

83639

C (12) Patentti virasto
Patent meddelat 12 03 1981

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 07C 317/18, 381/02, C 07F 9/09
// D 06P 1/62, 1/667, 3/04

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	853496
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	12.09.85
(24) Alkupäivä - Löpdag	12.09.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	16.03.86
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.04.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
15.09.84 DE 3433981 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Springer, Hartmut, Am Erdbeerstein 37, Königstein/Taunus, BRD, (DE)
2. König, Gerd, Breckenheimer Strasse 32, Hofheim am Taunus, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

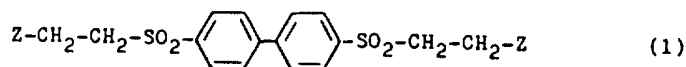
(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

4,4-bis(β -hydroksietyylisulfonyyli)-difenyylä ja sen esterit, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö
4,4-bis(β -hydroxietylsulfonyl)-difenyl och dess estrar, förfarande för dess framställning och dess användning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

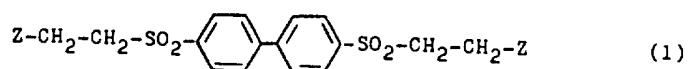
(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee uusia 4,4'-bis-(β -hydroksietyylisulfonyyli)-difenyylejä ja niiden estereitä, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttöä. Yhdisteillä on yleinen kaava (1)



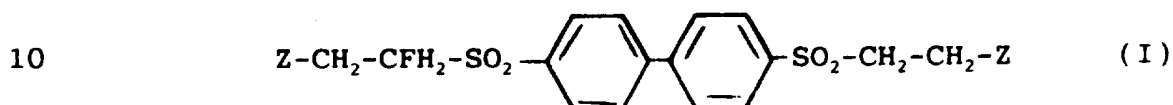
jossa symbolit Z; edullisesti toisiinsa nähden samanlaiset, tarkoittavat kumpikin hydroksiryhmää tai sulfato-, tiosulfato- tai fosfatoryhmää. Näitä yhdisteitä voidaan valmistaa muuttamalla difenyyli ensiksi sulfoklooraamalla difenyyli-4,4'-disulfokloridiksi, pelkistämällä tämä sen jälkeen alkali- tai maa-alkalisulfiitin tai -vety-sulfiitin kanssa sulfiinihapoksi ja antamalla tämän vuorostaan reagoida etyleenioksidin kanssa 4,4'-bis-(β -hydroksietyylisulfonyyli)-difenyyliksi, joka voidaan esteröidä tavalliseen tapaan. Nämä yhdisteet ovat käyttökelpoisia sellaisten materiaalien fysikaalisten ja väriominaisuuksien muuttamisessa ja parantamisessa, jotka koostuvat luonnonkuiduista ja/tai synteettisistä polyamidikuiduista ja/tai polyuretaanikuiduista, samoin kuin apuaineina tällaisten kuitumateriaalien värjäysprosesseissa.

Uppfinningen avser nya 4,4'-bis-(β -hydroxietylsulfonyl)-difenyler och deras estrar, ett förfarande för framställningen av desamma och deras användning. Föreningarna har den allmänna formeln (1), vari symbolerna Z, företrädesvis identiska, vardera betecknar hydroxigruppen eller en sulfato-, tiosulfato- eller fosfatogrupp. Dessa föreningar kan framställas genom att difenyl medelst sulfoklorering först överförs i difenyl-4,4'-disulfoklorid, denna reduceras sedan med en alkali- eller jordalkalimetallsulfit eller -vätesulfit till sulfinsyra och denna igen omsätts med etylenoxid till 4,4'-bis-(β -hydroxietylsulfonyl)-difenyl, som sedan på sedvanligt sätt kan förestras. Dessa föreningar tjänstgör för modifiering och förbättring av de fysikaliska och färgningsegenskaperna hos material av naturliga och/eller syntetiska polyamidfibrer och/eller polyuretanfibrer samt som hjälpmedel i färgningsprocesser för dylika fibermaterial.



4,4'-bis-(β-hydroksietyyliisulfonyyli)-difenyyli ja sen esterit, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö

5 Esillä olevalla keksinnöllä löydettiin uusia yhdisteitä, jotka soveltuvat villan ja muiden karbonamidiryhmiä sisältävien materiaalien ominaisuuksien muuttamiseen ja parantamiseen. Uusilla yhdisteillä on kaava I



jossa kummallakin symbolilla Z on toistensa suhteen samat merkitykset ja kumpikin tarkoittaa hydroksiryhmää tai sulfaattoryhmää (joka vastaa yleistä kaavaa $-OSO_3M$, jossa M tarkoittaa vetyatomia tai alkalimetallia, kuten natriumia, kaliumia, litiumia, tai maa-alkalimetallin, kuten kalsiumin ekvivalenttia) tai tiosulfaattoryhmää (joka vastaa yleistä kaavaa $-S-SO_3M$, jossa symbolilla M on edellä mainittu merkitys) tai fosfaattoryhmää (joka vastaa yleistä kaavaa $-OPO_3M$, jossa symbolilla M on edellä mainittu merkitys). Keksinnon mukaiset yhdisteet, joilla on kaava I, jossa symbolit Z tarkoittavat hydroksiryhmää, toimivat esituotteina keksinnön mukaisten yhdisteiden (I) valmistamiseksi, joissa symbolit Z ovat kulloinkin sulfaatto-, tiosulfaatto- tai fosfaattoryhmä.

Edullisia ovat sellaiset keksinnön mukaiset yhdisteet, joissa symbolit Z tarkoittavat kulloinkin sulfaattoryhmää.

30 Esillä oleva keksintö koskee lisäksi menetelmää näiden kaavan I mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi. Menetelmälle on tunnusomaista se, että sulfokloorataan difenyyli, saatetaan difenyyli-4,4'-disulfokloridi reagoimaan alkali- tai maa-alkalimetallivetysulfiitin tai -sulfiitin vesiliuoksen kanssa ja tällä tavalla muutetaan sulfokloridiryhmät sulfiinihapporyhmiksi tai niiden alkali-

suoloiksi tai maa-alkalisuoloiksi, minkä jälkeen molemmat sulfiinihapporyhmät saatetaan reagoimaan etyleenioksidin kanssa β -hydroksietyylisulfonyyliryhmäksi, ja 4,4'-bis-(β -hydroksietyylisulfonyyli)-difenyylä saatetaan reagoimaan mahdollisesti sen rikkihappo- tai fosforihappopuoliesterin (sulfonaatto- tai fosfonaattoyhdisteiden) valmistamiseksi sulfatoimis- tai fosfatoimisaineen kanssa, ja mahdollisesti kaavan I mukaisten tiosulfaattoyhdisteiden valmistamiseksi saatetaan kaavan I mukainen sulfaattoyhdiste, jossa Z tarkoittaa sulfaattoryhmää (-ryhmiä), reagoimaan alkalitiosulfaattisuolan kanssa vesiliuoksessa aluksi alkalisella ja sen jälkeen heikosti happamalla alueella.

Menetelmät, jotka koskevat sulfokloorausta, pelkistämistä sulfiinihapporyhmäksi, oksietylointia, sulfatointia ja fosfotointia sekä β -sulfaattoetyylisulfonyyliryhmien muuttamista β -tiosulfaattoetyylisulfonyyliryhmiksi, ovat sinänsä tunnettuja. Keksinnön mukaiset reaktiot voidaan suorittaa analogisesti tällaisten kirjallisuudessa kuvattujen menettelytapojen kanssa.

Sulfoklooraus suoritetaan esimerkiksi kloorisulfonyhapon tai monohydraatin ja tionyylikloridin kanssa; se voidaan suorittaa analogisesti menettelytavan kanssa, joka on esitetty esimerkiksi teoksessa Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, nide IX, (1955), s. 587, jolloin työskennellään edullisesti lämpötilassa välillä 40 - 100 °C, erityisesti välillä 60 - 70 °C.

Difenyylä-4,4'-disulfokloridi pelkistetään sen jälkeen vastaavaksi difenyylä-4,4'-disulfiinihapoksi esimerkiksi analogisesti edellä viitatus Houben-Weyl'in teoksen sivulla 306 esitetyn kohdan kanssa, edullisesti alkalisulfiitin tai alkalivetysulfiitin, erityisesti natriumsulfiitin tai natriumvetysulfiitin avulla alkalikarbonaatin tai alkalihydroksidin, kuten natriumkarbonaatin tai natriumhydroksidin läsnäollessa vesiliuoksessa, edullisesti läm-

pötilassa välillä 0 - 80 °C, erityisesti välillä 60 - 70 °C, ja pH-arvossa välillä 7,0 - 10,0, edullisesti välillä 8,0 - 8,5. Saatua yhdisteä saatetaan reagoimaan sen jälkeen etyleenioksidin kanssa rikkihapon tai fosforihapon vesiliuoksen läsnäollessa, esimerkiksi analogisesti US-patenttijulkaisussa 3 647 813 selostetun menettelytavan kanssa, lämpötilassa välillä 30 - 70 °C, edullisesti välillä 50 - 60 °C, ja pH-arvossa välillä 4,5 - 9,0, erityisesti välillä 7,0 - 8,0, keksinnön mukaiseksi kaavan I mukaiseksi yhdisteeksi, jossa symbolit Z tarkoittavat hydroksiryhmää, so. 4,4'-bis-(β-hydroksietyyli-sulfonyyli)-difenyyliksi.

β-hydroksietyyli-sulfonyyli-yhdisteen esteröinti sen sulfaatto- tai fosfaattojohdannaiseksi voidaan suorittaa analogisesti menettelytapojen kanssa, jotka on selostettu esimerkiksi DE-kuulutuspäätöksissä 1 248 188, 1 256 542 ja 1 443 877 tai DE-kuulutuspäätöksissä 1 795 086. Sulfaattoimisaineena toimivat esimerkiksi 98 - 100-%:inen rikkihappo tai rikkitrioksidia sisältävä rikkihappo tai kloorisulfonihappo tai amidosulfonihappo pyridiinin läsnäollessa; fosfattoimisaineena voidaan käyttää fosforihappoa tai polyfosforihappoa tai fosforipentoksidin liuoksia fosforihapossa tai polyfosforihapossa. Keksinnön mukaisen β-sulfaattoetyyli-sulfonyyli-yhdisteen valmistamiseksi vastaavasta β-hydroksietyyli-sulfonyyli-yhdisteestä voidaan tämä hydroksiyhdiste sulfatoita 98 - 100-%:isellä rikkihapolla tai enintään 30 paino-% rikkitrioksidia sisältävällä rikkihapolla lämpötilassa välillä -5 - +50 °C, edullisesti välillä 20 - 25 °C. Muodostunut sulfaattoyhdiste voidaan saostaa sen jäällä laimennetusta liuoksesta huoneen lämpötilassa tai alemmassa lämpötilassa ja eristää; saatua hapan yhdisteä voidaan sen jälkeen muuttaa tavalliseen tapaan alkalihydroksidin, alkalikarbonaatin tai alkalivetykarbonaatin tai maa-alkalihydroksidin tai -karbonaatin avulla sen suoloiksi ja eristää vesipitoisesta väliaineesta suihku-kuivauksella.

Keksinnön mukaisen hydroksietyyylisulfonyyliyhdisteen muuttaminen sen β -fosfaattoetyylisulfonyylijohtamiseksi suoritetaan mainittujen fosfatoimisaineiden kanssa esimerkiksi lämpötilassa välillä 20 - 120 °C, edullisesti lämpötilassa välillä 95 - 100 °C. Samoin kuin happamat sulfaattoyhdisteet, voidaan happamat fosfaattoyhdisteet muuttaa niiden suoloiksi ja eristää.

Keksinnön mukaisia tiosulfaattoyhdisteitä voidaan valmistaa esimerkiksi analogisesti niiden menettelytapojen kanssa, joita on selostettu esimerkiksi DE-patenttijulkaisussa 1 246 906. Keksinnön mukaisten tiosulfaattoyhdisteiden valmistamiseksi menetellään tällöin edullisesti siten, että kyseinen keksinnön mukainen sulfaattoyhdiste muutetaan vastaavaksi vinyylisulfonyyliyhdisteeksi vesiliuoksessa alkalihydroksidin tai -karbonaatin avulla pH-arvossa, joka on välillä 10 - 13, edullisesti välillä 11,5 - 12,3, lämpötilassa välillä 20 - 80 °C, edullisesti välillä 35 - 45 °C. Vinyylisulfonyyliyhdisteen vesiliuos tai suspensio saatetaan sen jälkeen reagoimaan alkalitiosulfaatin, edullisesti natriumtiosulfaatin kanssa lämpötilassa välillä 40 - 90 °C, edullisesti välillä 70 - 75 °C, ja pH-arvossa, joka on välillä 4,5 - 7,5, edullisesti välillä 5,7 - 6,2 β -tiosulfaattoetyylisulfonyyliyhdisteen liuokseksi. Tiosulfaattoyhdiste voidaan saostaa vesiliuoksesta ja eristää siitä lisäämällä alkalihalogenideja, edullisesti kaliumkloridia.

Uudet kaavan I mukaiset yhdisteet ovat avuksi sellaisten materiaalien fysikaalisten ja väriominaisuuksien muuttamiseksi ja parantamiseksi, jotka koostuvat luonnon ja/tai synteettisistä polyamidikuiduista, kuten villa, polyamidi-6, polyamidi-6,6 ja polyamidi-11, ja/tai polyuretaanikuiduista, sekä ne ovat arvokkaina apuaineina tällaisten materiaalien värjäysprosesseissa. Niinpä ne parantavat esimerkiksi polyamidivärjäysten tasaisuutta annettaessa niiden vaikuttaa ennen varsinaista värjäysprosessia tai yhdessä väriaineen kanssa värjäysprosessin aikana

luonnon ja/tai synteettisiin polyamidikuituihin. Samalla tavalla onnistutaan parantamaan esimerkiksi villan märkärepäisylujuutta käsittelemällä kaavan I mukaisilla uusilla yhdisteillä. Myöskin kuituhäviötä, jota esiintyy yleensä värjättäessä villaa kiehumislämpötilassa, voidaan pienentää kaavan I mukaisten uusien yhdisteiden avulla. Villaa värjättäessä turmeltuu värjäysolosuhteiden johdosta osa villaa hydrolyysin takia. Tämä ilmenee pienentyneessä kuitulujuudessa sekä villan suurentuneessa alkaliliukoisuudessa. Vastaavanlaista tapahtuu tietyssä laajuudessa polyamidi- ja polyuretaanikuitumateriaaleille. Villan tai näiden synteettisten materiaalien käsittely keksinnön mukaisella yhdisteellä vesipitoisessa kylvyssä vaikuttaa tällöin niin, että villan samoin kuin muiden karbonamidiryhmiä sisältävien kuitujen kestävyys vaadittavien värjäysolosuhteiden suhteen paranee huomattavasti. Lujuuden heikkeneminen värjäyksen jälkeen samoin kuin alkaliliukoisuus vähenee. Sitä paitsi tapahtuu saatujen värjäysten märkälujuusominaisuuksien paranemista. Materiaalin käsitteleminen suoritetaan esimerkiksi siten, että villakudosta tai villalahahtuvia käsitellään ennen värjäysprosessia tai sen aikana yhdessä väriaineen, esimerkiksi happaman väriaineen tai reaktiiviväriaineen kanssa tämän ollessa käsitteilyliemeen liuotettuna tai käsitellään sen kanssa itse mainituksa värjäysliuoksessa. Kaavan I mukaisten yhdisteiden vaikutus näihin kuitumateriaaleihin voidaan tällöin aikaansaada analogisesti niiden menetelmäolosuhdeiden ja menetelytapojen kanssa, joita yleisesti ja tunnetulla tavalla käytetään värjättäessä näitä kuitumateriaaleja kuitureaktiivisten väriaineiden avulla (kts. esim. DE-hakemusjulkaisu 3 132 917, sivu 15, riviltä 27 eteenpäin sivulle 16, riville 19, sekä sivu 6, riviltä 23 eteenpäin sivun 17 riville 23).

Seuraavien esimerkkien tarkoituksena on valaista keksintöä. Osat ovat paino-osia ja %-luvut tarkoittavat

paino-%:a sikäli, kuin toisin ei ole mainittu. Paino-osat suhtautuvat tilavuusosiin kuten kilogramma litraan.

Esimerkki 1

5 a) 154 osaa difenyyliä lisätään noin 90 minuutin kuluessa 760 osaan 100-%:ista rikkihappoa noin 30 °C:n lämpötilassa samalla hyvin sekoittaen. Seosta sekoitetaan sen jälkeen noin tunnin ajan 45 - 50 °C:ssa ja tämän jälkeen vielä 2 tuntia 75 °C:ssa. Sen jälkeen lisätään noin 15
10 tunnin kuluessa 65 - 70 °C:n lämpötilassa hitaasti 1 000 osaa tionyylikloridia. Reaktioseos jäähdytetään tämän reaktion päätyttyä 40 - 45 °C:seen ja suspensio lisätään samalla sekoittaen 2 400 osaan jäitä. 250 osaa natriumkloridia lisätään ja lämpötila pidetään 10 °C:ssa. Seosta sekoitetaan vielä noin 90 minuuttia, saostunut tuote erotetaan imusuodattamalla, pestään yhteensä 1 300 osalla vettä ja imetään kuivaksi tyhjösuodattamalla (suodatuspuristimessa).

15 Saanto: 333 osaa, mikä vastaa 95 % teoreettisesta arvosta; sp. 203 °C.

20 b) Kohdassa a) saatu difenyyli-4,4'-disulfokloridi pelkistetään sulfiinihappoyhdisteeksi. Tätä varten valmistetaan liuos, joka sisältää 325 osaa 40-%:ista natriumsulfiitin vesiliuosta ja 280 osaa 33-%:ista natronlipeää 1 000 osassa vettä. Tähän 80 °C:seen lämmitettyyn ja natronlipeällä pH-arvoon 8 säädettyyn liuokseen lisätään samalla hyvin sekoittaen kohdassa a) saatu difenyylidisulfokloridi annoksittain noin 90 minuutin kuluessa; tällöin pH-arvo pidetään arvossa 8 lisäämällä vähitellen noin 430
25 osaa 33-%:ista natronlipeän vesiliuosta. Seosta sekoitetaan vielä noin tunnin ajan tässä lämpötilassa, sen jälkeen sen annetaan jäähtyä 20 °C:seen, kiteinen saostunut difenyylinatriumdisulfinaatti suodatetaan imusuodattimella ja kuivataan.

30 Saanto: noin 318 osaa.

35 c) Kohdassa b) saatu difenyylidisulfinaatti liuotetaan 2 500 osaan vettä pH-arvossa välillä 8,1 - 8,3 ja

noin 60 °C:n lämpötilassa. Samalla kun tämä lämpötila ja tämä pH-alue ylläpidetään, johdetaan liuokseen noin 3 tunnin kuluessa 132 osaa etyleenioksidia; tämän pH-alueen ylläpitäminen suoritetaan 20-%:isen fosforihapon vesiliuoksen avulla; pH-alue pidetään myös vielä tämän jälkeen seuranneen 2 tuntia kestäneen jälkisekoituksen ajan (yhteensä käytettiin noin 380 osaa 20-%:ista fosforihapon vesiliuosta).

Kohdassa c) muodostunut 4,4'-bis-(β-hydroksietyyli-sulfonyyli)-difenyylä saostuu kvantitatiivisesti oksietylointireaktion aikana. Kun reaktioannos on jäähdytetty välille 20 - 30 °C, se suodatetaan imusuodattimella ja pestään sen jälkeen vedellä.

Saanto: 304 osaa, mikä vastaa 82 % teoreettisesta arvosta laskettuna käytetystä difenyylistä; sp. 197 °C; puhtaus analyysin mukaan yli 98 %.

Analyysi: Laskettu: C 51,8 H 4,8 S 17,2

Saatu: C 51,3 H 4,8 S 17,3.

Esimerkki 2

1 800 osaan 100-%:ista rikkihappoa lisätään 2 tunnin kuluessa aluksi lämpötilassa 0 - 5 °C, myöhemmin enintään 30 °C:ssa, 370 osaa 4,4'-bis-(β-hydroksietyyli-sulfonyyli)-difenyylä. Annosta sekoitetaan edelleen vielä 12 tuntia ja sen jälkeen se kaadetaan samalla sekoittaen 10 000 osaan jäävettä. Noin 1 700 osan avulla kalsiumkarbonaattia säädetään pH arvoon 5, muodostunut kalsiumsulfaatti erotetaan imusuodattimella ja pestään sen jälkeen 3 000 osalla vettä. Suodokseen lisätään 600 osaa kaliumkloridia ja näin suolaamalla erotettu keksinnön mukainen 4,4'-bis-(β-sulfonaattietyyli-sulfonyyli)-difenyylidiste suodatetaan imusuodattimella ja kuivataan alipaineessa 30 - 60 °C:ssa.

Tällöin saadaan väritöntä, kaliumkloridipitoista ja hiukan kaliumsulfaattia sisältävää tuotetta, joka sisältää 450 osaa keksinnön mukaista sulfaattoyhdistettä sen kaliumsuolana.

Keksinnön mukaisen yhdisteen avulla voidaan parantaa villan märkärepäisylujuutta samoin kuin väriaineilla aikaansaatuja villävärjäysten märkäljuuksia käsittelemällä keksinnön mukaisesti etukäteen tätä materiaalia keksinnön mukaista yhdistettä sisältävässä vesikylvyssä tai myös lisäämällä tätä keksinnön mukaista yhdistettä väriainetta sisältävään villan värjäyskylpyyn (kts. myös jäljempänä oleva esimerkki 5).

Esimerkki 3

Keksinnön mukaisen 4,4'-bis-(β-fosfaattoetyylisulfonyyli)-difenyylilyhdisteen valmistamiseksi lisätään 100 °C:n lämpötilaan kuumennettuun seokseen, joka sisältää 600 osaa polyfosforihappoa, jonka fosforipentoksidipitoisuus on 84 %, ja 108 osaa 80-%:ista fosforihapon vesiliuosta, samalla sekoittaen 15 minuutin kuluessa 370 osaa 4,4'-bis-(β-hydroksietyyliisulfonyyli)-difenyyliliä. Saatua sulatetta sekoitetaan sen jälkeen vielä 2 tuntia 100 °C:ssa ja joukkoon juoksetetaan sulatetta jäähdyttämättä 1 400 osaa vettä, jolloin lämpötila ei saa alittaa 80 °C. Näin saatua liuosta keitetään vielä noin 30 minuuttia palautusjäähdyttäjää käyttäen, jonka jälkeen sekoitetaan useita tunteja antamalla liuoksen samalla jäähtyä. Liuokseen lisätään 100 osaa kaliumkloridia ja liuosta sekoitetaan sen jälkeen vielä 2 tuntia.

Suolaamalla erotettu keksinnön mukainen 4,4'-bis-(β-fosfaattoetyylisulfonyyli)-difenyylilyhdiste suodataan imusuodattimella ja pidetään alipaineessa 30 - 60 °C:ssa. Tällöin saadaan väritöntä elektrolyyttipitoista (edullisesti kaliumkloridia) tuotetta, joka sisältää 500 osaa keksinnön mukaista fosfaattoyhdistettä sen kaliumsulana.

Keksinnön mukaisen yhdisteen avulla voidaan parantaa villan märkärepäisylujuutta ja samoin väriaineilla saavutettujen villävärjäysten märkäljuuksia, käsittelemällä keksinnön mukaisesti tätä materiaalia etukäteen keksinnön mukaista yhdistettä sisältävässä vesikylvyssä tai

myöskin lisäämällä tätä keksinnön mukaista yhdistettä väriainetta sisältävään villan värjäyskylpyyn; tällöin voidaan menetellä analogisesti jäljempänä esitetyn esimerkin 5 kanssa.

5

Esimerkki 4

Keksinnön mukaisen 4,4'-bis-(β -tiosulfonaattoetyylisulfonyyli)-difenyylilyhdisteen valmistamiseksi liuotetaan 545 osaa 4,4'-bis-(β -sulfaattoetyylisulfonyyli)-difenyyliliä 4 000 osaan vettä; liuos lämmitetään 40 °C:seen ja siihen lisätään 800 osaa 20-%:ista natronlipeän vesiliuosta samalla sekoittaen 15 minuutin kuluessa. Liuosta sekoitetaan edelleen vielä 30 minuuttia 40 °C:ssa ja sen jälkeen siihen lisätään 750 osaa kidevettä sisältävää natriumtiosulfaattia. Liuos lämmitetään 70 - 75 °C:seen ja liuoksen pH säädetään 50-%:isen etikkahapon vesiliuoksen avulla välillä 5,7 - 6,2 olevaan arvoon. Tämä pH-alue pidetään vielä 3 tunnin ajan lisäämällä lisää etikkahapon vesiliuosta.

20

Keksinnön mukainen tiosulfonaattoyhdiste erotetaan suolaamalla lisäten 600 osaa kaliumkloridia ja eristetään. Tällöin saadaan 480 osaa elektrolyyttipitoista jauhetta (pääasiallisesti kaliumkloridia), joka sisältää 300 osaa (vastaten 55 %:n suuruista saantoa teoreettisesta arvosta) 4,4'-bis-(β -tiosulfaattoetyylisulfonyyli)-difenyylin kaliumsuolaa.

25

Keksinnön mukainen yhdiste hajoaa hitaasti kuumentettaessa 200 °C:n yläpuolelle.

30

Keksinnön mukaisen yhdisteen avulla voidaan parantaa villan märkärepäisylujuutta ja samoin väriaineilla saavutettujen villavärjäysten märkälujuuksia, käsittelemällä keksinnön mukaisesti tätä materiaalia etukäteen keksinnön mukaista yhdistettä sisältävässä vesikylvyssä tai myöskin lisäämällä tätä keksinnön mukaista yhdistettä väriainetta sisältävään villan värjäyskylpyyn; tällöin voidaan menetellä analogisesti seuraavan esimerkin 5 kanssa.

35

Esimerkki 5 (käyttö)

a) 100 g villalankaa värjättiin 2 litrassa vesikylpyä, joka sisälsi 2 g hapanta väriainetta, jonka Colour Index-nimitys on C.I. Acid Violet 9 (C.I.-No. 45 190), sekä 2 g rikkihappoa 10 g natriumsulfaattia, ensiksi 30 minuuttia 100 °C:ssa. Sen jälkeen lisättiin 3 g keksinnön mukaista yhdistettä, 4,4'-bis-(β-sulfaattoetyylisulfonyyli)-dife-nyyliä natriumsuolan muodossa, värikylvyn pH säädettiin arvoon 5 ja värjäysprosessia jatkettiin edelleen vielä 60 minuuttia 100 °C:ssa. Värjätty kudος otettiin sen jälkeen kylvystä, huuhdeltiin lämpimällä sekä kylmällä vedellä tehokkaasti ja kuivattiin sen jälkeen.

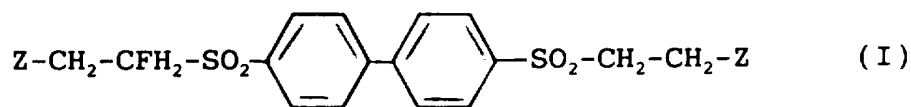
Värjättyä villalankaa testattiin sen jälkeen värinkestävyyden osalta DIN 54 010:n mukaan suoritettussa pesussa. Villalangan värisävy osoitti värisävyyn muutosta, joka vastaa arvostelupistemäärää 4.

b) 100 g villalankaa värjättiin 2 litrassa vesikylpyä, joka sisälsi 2 g hapanta väriainetta C.I. Acid Violet 9 (C.I.-No. 45 190) sekä 2 g rikkihappoa ja 10 g natriumsulfaattia, 60 minuutin ajan 100 °C:ssa. Värjätty kudος otettiin sen jälkeen kylvystä, huuhdeltiin voimakkaasti lämpimällä ja kylmällä vedellä ja kuivattiin sen jälkeen. Värjättyä villalankaa testattiin värinkestävyyden osalta DIN 54 010:n mukaan suoritettussa pesussa. Villalangan värisävy osoitti värisävyyn muutosta, joka vastaa arvostelupistemäärää 2.

Patenttivaatimukset

1. Yhdiste, jolla on yleinen kaava I

5



10 jossa radikaalit Z, jotka ovat toisiinsa nähden samanlaiset, tarkoittavat hydroksiryhmää tai sulfaatto-, tiosulfaatto- tai fosfaattoryhmää.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että kumpikin Z tarkoittaa sulfaatto-, tiosulfaatto- tai fosfaattoryhmää.

15 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että kumpikin Z on sulfaattoryhmä.

4. Menetelmä patenttivaatimuksessa 1 mainitun yleisen kaavan I mukaisen yhdisteen valmistamiseksi, jossa kaavassa kumpikin Z tarkoittaa hydroksiryhmää, t u n n e t t u siitä, että difenyyli muutetaan ensiksi sulfo-
20 klooraamalla difenyyli-4,4'-disulfokloridiksi ja tämä sen jälkeen alkali- tai maa-alkalisulfitin tai -vetysulfiitin kanssa difenyyli-4,4'-disulfiinihapoksi ja tämä vuorostaan etyleenioksidin avulla muutetaan 4,4'-bis-(β-hydroksietyyli-
25 lisulfonyyli)-difenyyliksi.

5. Menetelmä patenttivaatimuksessa 1 mainitun yleisen kaavan I mukaisen yhdisteen valmistamiseksi, jossa kaavassa kumpikin Z tarkoittavat sulfaatto- tai fosfaatto-
ryhmää, t u n n e t t u siitä, että 4,4'-bis-(β-hydroksietyyli-
30 sietyyli)sulfonyyli)-difenyyli saatetaan reagoimaan sulfaatoimisaineen tai fosfatoimisaineen kanssa.

6. Menetelmä 4,4'-bis-(β-tiosulfaattoetyyli)sulfonyyli)-difenyylin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että 4,4'-bis-(β-hydroksietyyli)sulfonyyli)-difenyyli muu-
35 tetaan vesiliuoksella ensiksi pH-arvossa, joka on välillä 10 - 13, ja lämpötilassa, joka on välillä 20 - 80 °C, vi-

nyylisulfonyyliyhdisteeksi ja tämä muutetaan sen jälkeen sitä välillä eristämättä pH-arvossa välillä 4,5 - 7,5 ja välillä 40 - 90 °C olevassa lämpötilassa alkalitiosulfat-
tin kanssa.

Patentkrav

1. Förening med den allmänna formeln I

5



10 vari radikaler Z, som är likadana i förhållande till varandra, betecknar en hydroxigrupp eller en sulfato-, tiosulfato- eller fosfatogrupp.

15 2. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a d därav, att vardera Z betecknar en sulfato-, tiosulfato- eller fosfatogrupp.

3. Förening enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a d därav, att vardera Z är en sulfatogrupp.

20 4. Förfarande för framställning av i patentkravet 1 nämnda förening med den allmänna formeln I, i vilken formel vardera Z betecknar en hydroxigrupp, k ä n n e - t e c k n a t därav, att difenyl först omvandlas medelst sulfoklorering till difenyl-4,4'-disulfinklorid och denna därefter med alkali- eller jordalkalisulfit eller -vätesulfit till difenyl-4,4'-disulfinsyra och denna omvandlas
25 i sin tur medelst etylenoxid till 4,4'-bis-(β-hydroxietyl-sulfonyl)-difenyl.

5. Förfarande för framställning av i patentkravet 1 nämnda förening med den allmänna formeln (1), i vilken formel båda Z betecknar en sulfato- eller fosfatogrupp,
30 k ä n n e t e c k n a t därav, att 4,4'-bis-(β-hydroxietyl-sulfonyl)-difenyl bringas att reagera med ett sulfateringsmedel eller fosfateringsmedel.

6. Förfarande för framställning av 4,4'-bis-(β-tiosulfatoethylsulfonyl)-difenyl, k ä n n e t e c k n a t
35 därav, att 4,4'-bis-(β-hydroxiethylsulfonyl)-difenyl omvandlas i vattenlösning först vid ett pH-värde, som är

mellan 10 - 13, och vid en temperatur, som är mellan 20 - 80 °C, till vinylsulfonylförening och denna omvandlas därefter utan isolering vid ett pH-värde mellan 4,5 - 7,5 och vid en temperatur mellan 40 - 90 °C med alkalitiosulfat.