

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60876

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12. V. 1966 (P 114 546)

Pierwszeństwo: 20. V. 1965 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 5. XI. 1970

Kl. 8 i, 1

MKP D 06 I, 3/12

CZYTELNIA

UKŁ. Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej LudowejWłaściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen
(Niemiecka Republika Federalna)Sposób podnoszenia stopnia bieli materiałów naturalnych
i syntetycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób podnoszenia stopnia bieli materiałów naturalnych, np. z celulozy, jak bawełna i papier, i wełny oraz materiałów syntetycznych np. z poliamidów, poliestrów, z poliakrylonitrylu, polichlorku winylu i z octanów celulozy w postaci włókien, nitok, folii i mas plastycznych oraz rozjaśnianie lakierów z octanów celulozy albo rozjaśnianie mydeł.

Znane jest z niemieckich opisów patentowych Nr 911 368 i 1 008 248 stosowanie pochodnych triazolilo-(1)-stilbenu jako wybielaczy. Wybielenia jednak otrzymane za pomocą tych związków nie zawsze wykazują dostateczną odporność na chlor i światło.

Stwierdzono, że jako wybielacze stosować można fluoryzujące niebiesko związki vic-triazolilo-(2)-stilbenu o wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru, lub ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy, lub grupę acylową, R_2 oznacza ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy lub aryłowy, lub R_1 i R_2 łącznie z obydwooma atomami węgla pierścienia triazolowego tworzą niearomatyczny układ, X_1 i X_2 oznaczają atomy wodoru, grupy sulfonowe, zestryfikowane grupy sulfonowe, ewentualnie podstawione grupy sulfamidowe, grupy alkiloksylsulfonyłowe albo aryloksylsulfonyłowe, grupy karboksylowe, zestryfikowane grupy karboksylowe, ewentualnie podstawione grupy karbonamidowe albo grupy cyjanowe, Y oznacza atom wodoru, acylowaną grupę aminową lub ewen-

2

tualnie podstawioną grupę vic-triazolilową albo pirazolilową.

Do rozjaśniania bawełny oraz syntetycznych poliamidów korzystnie stosuje się związki vic-triazolilo-(2)-stilbenu, o wzorze 1, w którym Y oznacza ewentualnie podstawioną grupę vic-triazolilową-(2) albo pirazolilową-(1), X_1 i X_2 oznaczają grupy sulfonowe. Natomiast związki o wzorze 1, które nie zawierają grup sulfonowych nadają się szczególnie do wybielenia materiałów z poliestrów, z polichlorku winylu i z octanów celulozy jak również do rozjaśniania lakierów z octanów materiałów z celulozy.

Ponieważ wybielacze są odporne na chlor i chloryny, korzystnie można je stosować w procesach bielenia razem z substancjami bielącymi, np. w obecności podchlorynu sodu lub chlorynu sodu. Wybielacze można również stosować razem ze środkami piorącymi, które mogą zawierać substancje bielące.

Sposób według wynalazku polega na traktowaniu wybielaczami np. w postaci ich wodnych roztworów i zawiesin lub w postaci roztworów w rozpuszczalnikach organicznych, jak eter jednometyłowy glikolu etylenowego, dwumetyloformamid i trójetyloamina. Można też stosować wybielacze w połączeniu ze środkami piorącymi albo dodawać do stopu służącego do wytwarzania folii albo nici. Potrzebne w tym celu ilości wybielacza dają się łatwo określić w badaniu wstęp-

nym. Na ogół wystarczające są ilości od 0,1 do 1% w stosunku do wybielacza materiału.

Wybielacze o budowie symetrycznej stosowane w sposób według wynalazku można wytworzyć w ten sposób, że związek stilbenu o wzorze 2, w którym X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenie poddaje się w znany sposób kondensacji z alfa-hydroksyketonami o wzorze 3 lub o wzorze 4, w których R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie a Z oznacza atom wodoru albo grupę acylową, otrzymane bis- alfa- hydroksyiminohydrazony, odszczepiając grupę HOZ, przekształca się w symetryczne związki bis-[triazolilo-(2)]-stilbenu i ewentualnie, w przypadku kiedy R_1 lub R_2 oznaczają rodniki aryłowe, wprowadza się do tych rodników podstawniki, np. grupę sulfonową.

Wybielacze o niesymetrycznej budowie można wytworzyć np. w ten sposób, że grupę aminową związku stilbenu o wzorze 5, w którym X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenie, a W oznacza grupę dającą się przeprowadzić w wolną grupę aminową np. grupę nitrową albo acylowaną grupę aminową, poddaje się w znany sposób kondensacji z alfa-hydroksyiminoketonami o wzorach 3 i 4, otrzymane alfa-hydroksyiminohydrazony przeprowadza się odszczepiając grupę HOZ w związki triazolilo-(2)-stilbenu i podstawnik W przekształca się w podstawnik Y o wyżej podanym znaczeniu.

Przykład I. Niebieloną tkaninę bawełnianą traktuje się wodną kąpielą zawierającą 0,06 g/litr wybielacza o wzorze 6 w ciągu 30 minut w temperaturze 40–50°C (krotność kąpieli 1:20). Następnie tkaninę płucze i suszy. Otrzymuje się czystą biel odznaczającą się bardzo dobrą odpornością na działanie światła i na działanie chloru.

Zastosowany wybielacz wytwarza się w następujący sposób: 400 g kwasu 4,4'-dwyhydrazynostilbenu-2,2'-dwusulfonowego (1 mol) miesza się w 5 litrach wody z dodatkiem 25 ml roztworu technicznego kwaśnego siarczanu sodowego. Przez wkraplanie stężonego ługu sodowego doprowadza się pH mieszaniny do wartości 6,0 — 6,5, otrzymując klarowny roztwór, po czym mieszając dodaje się w temperaturze 40°C roztwór 391 g alfa-hydroksyiminopropiofenonu (2,4 mola) w 5 litrach metanolu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się stopniowo pod chłodnicą zwrotną do wrzenia i przez wkraplanie kwasu octowego doprowadza się wartość pH do 4,2–4,5. Skoro tylko reakcja kropłowa z kwasem o-naftochinonosulfonowym nie wykazuje wolnej hydrazyny, co jest oznaką zakończenia kondensacji, większą część metanolu odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury pokojowej, dodaje 250 g soli kuchennej i zakwasza stężonym kwasem solnym.

Wydzielony w postaci czerwonych kryształów kwas bis-(hydroksyiminopropiofenono)-stilbenu-hydroksyiminodwusulfonowy odsącza się, przemywa rozcieńczonym roztworem soli kuchennej i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C. 650 g tego związku przenosi się, mieszając w temperaturze pokojowej do mieszaniny składającej się

z 3,5 litra bezwodnika octowego 50 g octanu sodowego i 100 ml dwumetyloformamidu.

Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się stopniowo w ciągu 2 godzin do 105°C i miesza w tej temperaturze przez następne 8 godzin, po czym mieszaninę zateża się w próżni do około połowy objętości i ochładza. Wydzielony surowy kwas 4,4'-bis-[4-fenilo-5-metylotriazolilo-(2)]-stilbenu-2,2'-dwusulfonowy o wzorze 6 odsącza się i przez wymieszanie z roztworem wodnym ługu sodowego przeprowadza w sól sodową; sól tę oczyszcza się przez parokrotne rozpuszczenie w 50%-owym wodnym alkoholu. Po wysuszeniu otrzymuje się jasny zielonkawo-żółty proszek.

Przykład II. Niebieloną przędzę bawełnianą poddano działaniu kąpieli wodnej zawierającej 0,08 g/l jednego z podanych w tablicy wybielaczy i 2 g chlorynu sodowego w ciągu 1 godziny w temperaturze 85–95°C o krotności kąpieli 1:20. Wypłukana i wysuszona przędza odznacza się bardzo czystą bielą o bardzo dobrej odporności na działanie światła.

Jako wybielacze stosowano związki o wzorze 7, w którym R_3 i R_4 mają znaczenia podane w tablicy I.

Tablica I

	R_3	R_4
a	H	H
b	H	Cl
c	H	OCH ₃
d	H	CH ₃
e	SO ₃ Na	CH ₃
f	H	SO ₃ Na
g	SO ₃ Na	OCH ₃
h	SO ₃ Na	OC ₄ H ₉
i	SO ₃ Na	C ₄ H ₉
k	H	F
l	Cl	H
m	H	OC ₂ H ₅
n	CH ₃	OCH ₃
o	H	O-CH ₂ -COOH
p	CH ₃	O-CH ₂ -COOH

Wolne kwasy, odpowiadające wybielaczom oznaczonym literami a, b, c, d, k, l, m i n wytwarza się przez kondensację kwasu 4,4'-dwyhydrazynostilbenu-2,2'-dwusulfonowego z (a) hydroksyiminoacetofenonem z (b) 4-chlorooksyminoacetofenonem, (c) 4-metoksyhydroksyiminoacetofenonem, (d) 4-metylohydroksyiminoacetofenonem, (k) 4-fluorohydroksyiminoacetofenonem, (l) 3-chlorohydroksyiminoacetofenonem, (m) 4-etoksyhydroksyiminoacetofenonem lub (n) 3-metylo-4-metoksyhydroksyiminoacetofenonem i zamknięcie pierścienia otrzymanych bis-alfa-hydroksyiminohydrazonów do odpowiednich bis-triazoli.

Kwasy czterosulfonowe odpowiadające wybielaczom oznaczonym literami e, f i g otrzymuje się przez sulfonowanie wybielaczy d, a lub c przy użyciu stężonego kwasu siarkowego; wolne kwasy odpowiadające wybielaczom h oraz i wytwarza

się przez kondensację kwasu 4,4'-dwyhydrazynostilbeno-2,2'-dwusulfonowego z (h) 4-butoksyhydroksyiminioacetofenonem lub też z (i) 4-butylohydroksyiminioacetofenonem, zamknięcie pierścienia otrzymanych bis-alfa-hydroksyiminohydrazonów do odpowiednich bis-triazoli oraz sulfonowanie za pomocą stężonego kwasu siarkowego.

Wybielacze o i p otrzymuje się przez odszczerpienie grup eterowych w związkach o lub n za pomocą chlorowodoru pirydyny w temperaturze 190°C, reakcję otrzymanego kwasu 4,4'-[4-(4-hydroksyfenilo)-triazolilo-(2)]-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego lub kwasu 4,4'-bis-[4-(4'-hydroksy-3'-metylofenilo)-triazolilo-(2)]-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego z kwasem chlorooctowym w roztworze wodorotlenku sodowego przy wartości pH 10,0 do 15,0 i wyodrębnienie produktu reakcji przez wysolenie przy wartości pH równej 4.

Przykład III. Niebieloną przędzę bawełnianą poddaje się temperaturze 60°C w ciągu 1 godziny działaniu kąpieli wodnej zawierającej podchloryn sodowy w ilości odpowiadającej 2 g aktywnego chloru w litrze i 0,08 g/l soli sodowej kwasu 4,4'-bis-4-(kwasu fenilo-4'-sulfonowego)-5-metylotriazolilo-(2)]-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego o wzorze 8. Otrzymuje się czystą biel odporną na światło.

Kwas czterosulfonowy wzięty za podstawę zastosowanego środka rozjaśniającego wytwarza się przez sulfonowanie związku opisanego w przykładzie I za pomocą stężonego kwasu siarkowego w temperaturze 60–80°C.

Podobnie czystą biel osiąga się jeżeli zamiast powyżej zastosowanego wybielacza użyje się wybielaczy a-p opisanych w przykładzie II.

Przykład IV. 1 kg mydła rdzeniowego miesza się na jednorodną masę z 1 g wybielacza o wzorze 9. Mydło takie ma wygląd o wiele jaśniejszy w świetle dziennym od mydła nie traktowanego jak powyżej. Wolny kwas stosowany do otrzymania tego wybielacza wytwarza się przez kondensację 1 mola kwasu 4,4'-dwyhydrazynostilbeno-2,2'-dwusulfonowego z 2,4 mola monoksymu cykloheksanodionu-1,2 i dehydratację bis-alfa-hydroksyiminohydrazonu.

Podobne wyniki otrzymuje się jeżeli stosuje się sól sodową związku o wzorze 10, sól sodową kwasu 4,4'-bis-[4,5-dwumetylotriazolilo-(2)]-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego albo sól sodową kwasu 4,4'-bis-[4-metylo-5-izopropylotriazolilo-(2)]-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego, który może być otrzymany w analogiczny sposób przez dehydratację produktu kondensacji kwasu 4,4'-dwyhydrazynostilbeno-2,2'-dwusulfonowego i 2-hydroksyiminoindanonu-1 i monoksymu dwuacetylu lub 4-metylo-3-hydroksy- + iminopentanonu-2.

Wybielenia otrzymuje się również, jeśli stosuje się sól sodową kwasu 4-[4-fenylotriazolilo-(2)]-stilbeno-2-sulfonowego lub sól sodową kwasu 4-[4-p-etoksyfenylotriazolilo-(2)]-stilbeno-2-sulfonowego. Wybielacze te otrzymuje się przez kondensację kwasu 4-hydrazynostilbeno-2-sulfonowego z hydroksyiminioacetofenonem lub też z 4-etoksyhydroksyiminioacetofenonem i dehydratację otrzymanych alfa-hydroksyiminohydrazonów.

Przykład V. W kąpieli wodnej o krotności 1:20 zawierającej 10 g/l znanego anionowo czynnego środka piorącego oraz 0,1 g jednego z poniżej oznaczonych od a do f wybielaczy pierze się w temperaturze 90–100°C białą bieliznę. Po wypłukaniu i wysuszeniu bielizna odznacza się bardzo dobrą bielą.

Jako wybielacz stosowano związki o wzorze 11 w którym Y ma znaczenie podane w tablicy II.

Tablica II

	Y
a	wzór 12
b	wzór 13
c	wzór 14
d	wzór 15
e	wzór 16
f	wzór 17

Wybielacz a wytwarza się w następujący sposób: 415 g kwasu 4-nitro-4'-hydrazynostilbeno-2,2'-dwusulfonowego (1 mol) kondensuje się w sposób opisany w przykładzie I z 179 g hydroksyiminioacetofenonu (1,2 mola) w 50%-owym wodnym metanolu i otrzymany nitrohydrazon przekształca za pomocą bezwodnika octowego w odpowiadający związek triazolowy. Następnie grupę nitrową redukuje się w wodnej zawieszynie zakwaszonej kwasem octowym przy użyciu wiórek żelaznych do grupy aminowej i utworzony kwas 4-amino-4'-[4-fenylotriazolilo-(2)]-stilbeno-2,2'-dwusulfonowy dwuazuje się w wodnej zawieszynie zakwaszonej kwasem octowym w temperaturze +15°C. Zawieszinę związku dwuazowego poddaje się reakcji w środowisku obojętnym do słabo alkalicznego z roztworem kwasu 2-naftyloamino-5-sulfonowego i po skończonym sprzęganiu barwnik azowy utlenia amoniakalnym roztworem siarczanu miedziowego do naftotriazolu. Po powtórnym rozpuszczeniu i wytrąceniu z wody z dodatkiem sody otrzymuje się po wysuszeniu jasnożółty proszek.

Wybielacz b wytwarza się następująco: kwas 4-[triazolilo-(1)]-4'-aminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy dwuazuje się z związkiem dwuazoniowym, redukuje siarczynem sodowym, wytworzony związek hydrazynowy kondensuje z hydroksyiminioacetofenonem i otrzymany alfa-hydroksyiminohydrazon odwodornia na związek triazolilowy.

Wybielacz c wytwarza się w ten sposób, że kwas 4-hydrozyno-4'-[4-fenylotriazolilo-(2)]-stilbeno-2,2'-dwusulfonowy, który można otrzymać z kwasu 4-amino-4'-4-fenylotriazolilo-(2)-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego przez dwuazowanie i redukcję otrzymanego związku dwuazowego siarczynem sodowym, kondensuje się z dwualdehydem fenylomalonowym.

Wybielacz d-f wytwarza się przez acylowanie kwasu 4-amino-4'-[4-fenylotriazolilo-(2)-stilbeno]-2,2'-dwusulfonowego (d) chlorkiem o-anizolu (e) 2-chloro-4,6-bis-[metoksyetoksy]-1,3,5 triazyną lub (f) kwasem N-4,6-dwuchloro-1,3,5-triazynylo-(2)-anilino-3-sulfonowym i przez reakcję otrzyma-

nego produktu acylowania z metyloetanoloaminą.

Bardzo dobry efekt wybielający otrzymuje się, jeśli zamiast jednego z powyżej podanych wybielaczy a-f zastosuje się związek o wzorze 18. Związek ten wytwarza się w następujący sposób: kwas 4,4'-dwyhydrazynostilbeno-2,2'-dwusulfonowy kondensuje się z hydroksyimino-beta-acetonaftonem i utworzony bis-alfa-hydroksyiminohydrazon odwodornia do związku bis-triazolilowego- (2), który z kolei sulfonuje się stężonym kwasem siarkowym i powstaje kwas czterosulfonowy przeprowadza przy użyciu sody w sól sodową.

Przykład VI. Tkaninę z włókien z poli-epsilon-kaprolaktamu poddaje się działaniu w ciągu 30 minut w temperaturze 80–90°C kąpieli wodnej o krotności 1:40, zawierającej w litrze 0,2 g podanego poniżej pod a do o (tablica III) wybie-

środków wymienionych w przykładzie II, od a do p.

Przykład VII. Tkaninę z włókien wytworzonych z polisześciometylenoadypamidu poddaje się działaniu kąpieli (krotność 1:40) w ciągu 30 minut w temperaturze 90–95°C, przy czym kąpiel zawiera w litrze 0,2 g jednego z wybielaczy a-p wymienionych w przykładzie II lub a-o podanych w przykładzie VI oraz 2 g chlorynu sodowego. Po wypłukaniu i wysuszeniu tkanina wykazuje bardzo czystą biel i wyróżnia się odpornością na działanie światła.

Przykład VIII. Tkaninę poliamidową o żółtym odcieniu wyprano sposobem zwykle stosowanym przy użyciu środków do prania bielizny z dodatkiem 0,2% części wagowych wybielacza o wzorze 20. Wyprana tkanina wykazuje czystą biel o dużej odporności na działanie światła. Uży-

Tablica III

	R ₁	R ₃	R ₄	R ₅	Hydroksyiminoketon
a	H	H	H ₂ H ₅	H	4-etylohydroksyiminoacetofenon
b	H	H	CH ₃	CH ₃	2,4-dwumetylohydroksyiminoacetofenon
c	H	SO ₃ Na	CH ₃	CH ₃	jak b; po czym sulfonowany
d	CH ₃	H	H	H	alfa-fenylo-alfa-hydroksyiminoacetofenon
e	CH ₃	H	F	H	alfa-(4-fluorofenylo)-alfa-hydroksyiminoacetofenon
f	CH ₃	H	Cl	H	alfa-(4-chlorofenylo)-alfa-hydroksyiminoacetofenon
g	CH ₃	H	H	Cl	alfa-(2-chlorofenylo)-alfa-hydroksyiminoacetofenon
h	CH ₃	H	OCH ₃	H	4-metoksyhydroksyiminopropionofenon
i	CH ₃	H	H	OCH ₃	alfa-(2-metoksyfenylo)-alfa-hydroksyiminoacetofenon
k	CH ₃	H	CH ₃	H	alfa-(4-tolilo)-alfa-hydroksyiminoacetofenon
l	CH ₃	SO ₃ Na	CH ₃	H	jak k; po czym sulfonowany
m	H	H	H	OCH ₃	2-metoksyhydroksyiminoacetofenon
n	CH ₃	COOH	H	H	alfa-(3-karboksymetylofenylo)-alfa-hydroksyiminoacetofenon
o	CH ₃	OCH ₃	H	H	alfa-(3-metoksyfenylo)-alfa-hydroksyiminoacetofenon

lacza. Po wypłukaniu i wysuszeniu tkanina wykazuje silne, czyste rozjaśnienie o doskonałej odporności na działanie światła i chloru.

Jako wybielacze stosuje się związki o wzorze 19, w którym R₁, R₃, R₄ i R₅ mają znaczenie podane w tablicy III. Wybielacze te wytwarza się według przykładu I. W tablicy III w ostatniej kolumnie podano alfa-hydroksyiminoketony, z którymi kondensuje się kwas 4,4'-dwyhydrazynostilbeno-2,2'-dwusulfonowy. W celu wytworzenia wybielacza o oraz l traktuje się wybielacz b lub k stężonym kwasem siarkowym i następnie przeprowadza w sól sodową. Związki alfa-arylo-alfa-hydroksyiminoacetofenonu otrzymuje się przez arylowanie hydroksyiminoacetofenonu według Borsche'a zmodyfikowanym sposobem C. Philipp'a (Annalen der Chemie, tom 523, 1936, 285).

Podobnie czystą, odporną na działanie światła i chloru biel osiąga się, jeśli zamiast jednego z wyżej wymienionych środków zastosuje się jeden ze

ty wybielacz wytwarza się w następujący sposób: kwas 4,4'-dwyhydrazynostilbeno-2,2'-dwusulfonowy kondensuje się z monoksymem benzylu i otrzymany bis-alfa-hydroksyiminohydrazon odwodornia się do związku bis-triazolilowego-(2), który następnie wydziela się jako sól sodową.

Przykład IX. Mieszaninę złożoną z 900 g epsilon-kaprolaktamu, 100 g kwasu epsilon-aminonokapronowego, 0,5 g kwasu octowego, 13,5 g dwutlenku tytanu i 4 g jednego z wybielaczy podanych w tablicy IV pod a do k ogrzewa się w zbiorniku z nierdzewnej stali w ciągu 5 godzin w temperaturze 260°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Wytworzony stop poliamidowy przerabia się na płatki, z których przedzie się włókna o grubości 90/25 den. Odporność na działanie światła oraz odporność na obróbkę mokrą otrzymanych wybielonych nici są doskonałe. Jako wybielacze stosuje się związki o wzorze 21, w którym R₁, R₃ i R₄ mają znaczenie podane w tablicy IV.

Tablica IV

	R ₁	R ₃	R ₄
a	H	H	COOH
b	H	H	O-CH ₂ -COOH
c	CH ₃	COOH	H
d	CH ₃	H	COOH
e	CH ₃	O-CH ₂ -COOH	H
f	CH ₃	H	O-CH ₂ -COOH
g	CH ₂ -CH ₂ -COOH	H	H
h	CH ₂ -CH ₂ -COOH	H	CH ₃
i	C ₆ H ₅	H	H
k	CH ₃	H	C ₆ H ₅

Wybielacz a otrzymuje się w następujący sposób: 1 mol opisanej w przykładzie II jako wybielacz a, soli sodowej kwasu 4,4'-bis-[4-fenylotriazolilo-(2)]stilbeno-2,2'-dwusulfonowego dysperguje się w 96% kwasie siarkowym i mieszając w temperaturze pokojowej nitruje przez stopniowe dodawanie 2 moli azotanu potasowego i powolne ogrzewanie mieszaniny do temperatury 50–60°C. Wytworzony kwas 4,4'-bis-[4-p-nitrofenylotriazolilo-(2)]stilbeno-2,2'-dwusulfonowy wytrąca się wodą, odsąca i przekształca w sól dwusodową.

Następnie związek dwunitrowy rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie i redukuje katalitycznie w obecności niklu Raney'a. Po odsączeniu katalizatora dwuaminę wyodrębnia się przez rozcieńczenie przesącza wodą i odsączenie powstałego osadu, a następnie w obecności kwasu siarkowego.

Z tak otrzymanej soli dwuazoniowej wytwarza się według Sandmeyera przy użyciu cyjanku miedziowego kwas 4,4'-bis-[4-p-cyjanofenylotriazolilo-(2)]stilbeno-2,2'-dwusulfonowy i ten związek bis-p-cyjanofenylowy przez wielogodzinne ogrzewanie w 72%-owym kwasie siarkowym w temperaturze 140°C przeprowadza się w odpowiedni związek bis-p-karboksyfenylowy, który wytrąca się całkowicie przez dodanie wody, potem odsąca i rozpuszcza na gorąco w roztworze wodnym sodu, a w celu oczyszczenia ogrzewa się najpierw z podsiarczynem sodowym, a następnie z podchlorynem sodowym, wysala, wielokrotnie rozpuszcza i wytrąca z wody, wreszcie przez zakwaszenie kwasem solnym wydziela jako wolny kwas i suszy.

Wybielacze b, c oraz i wytwarza się przez przeprowadzenie w wolny kwas wybielacza o z przykładu II, wybielacza n z przykładu VI albo wybielacza z przykładu VIII.

Wybielacze d, g, h, i k wytwarza się przez kondensację kwasu 4,4'-dwyhydrazynostilbeno-2,2'-dwusulfonowego (d) z alfa-(4-karboksymetylofenylo)-alfa-hydroksyiminooacetone, (g) z kwasem gamma-benzoilo-gamma-hydroksyiminomasłowym, (h) z kwasem gamma-p-toluilo-gamma-hydroksyiminomasłowym albo (k) z alfa-hydroksyiminooetylodwufenyloketonem i odwodornienie otrzymanych bis-alfa-hydroksyiminohydrazonów do bis-triazoli, przy czym w przypadku wybielacza (d)

grupę metoksykarbonylową zmydla się do grupy karboksylowej.

Wybielacze e i f wytwarza się w następujący sposób: kwas 4,4'-dwyhydrazynostilbeno-2,2'-dwusulfonowy kondensuje się z alfa-(3- albo -4-metoksyfenylo)-alfa-hydroksyiminooacetone i otrzymywane bis-alfa-hydroksyiminohydrazony odwodornia do odpowiednich bis-triazoli; następnie grupy metoksylowe odszczepia przez ogrzewanie w chlorowodoru pirydyny i wytworzony kwas 4,4'-bis-[4(3- albo 4-hydroksyfenylo)-5-metylotriazolilo-(2)]stilbeno-2,2'-dwusulfonowy poddaje się reakcji z kwasem chlorooctowym.

Przykład X. 65 części wagowych polichloroku winylu wytworzonego przez polimeryzację w emulsji (wartość K 72-74), 35 części wagowych ftalanu oktylu, 2 części wagowe jednego ze znajdujących się w handlu stabilizatorów organicznych zawierających cynę, 1 część wagową dwutlenku tytanu (Rutil) i 0,1 część wagową oznaczonego w tablicy 5 pod a do u wybielacza walcuje się na gorących walcach o małej frikcyjności w temperaturze 165°C w ciągu 5 minut przy różnie otwartych szczelinach walca i otrzymany płat kalandruje na kalandrze czterowalcowym na folię o grubości około 0,5 mm. Folia wykazuje dobre wybielenie.

Jako wybielacze stosuje się związki o wzorze 22, w którym R₁, R₂ i Z mają znaczenie podane w tablicy V.

Tablica V

	R ₁	R ₂	Z
a	CH ₃	CH ₃	NH-C ₂ H ₅
b	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂
c	CH ₃	CH ₃	NH-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
d	CH ₃	CH ₃	NH-(CH ₂) ₃ -COOH
e	CH ₃	CH ₃	N(C ₃ H ₇) ₂
f	CH ₃	CH ₃	wzór 23
g	CH ₃	CH ₃	wzór 24
h	CH ₃	CH ₃	wzór 25
i	CH ₃	CH ₃	wzór 26
k	CH ₃	i-C ₃ H ₇	N(C ₂ H ₅) ₂
l	CH ₃	i-C ₃ H ₇	NH-C ₄ H ₉
m	CH ₃	i-C ₃ H ₇	NH-C ₁₂ H ₂₅
o	CH ₃	i-C ₃ H ₇	wzór 27
p	H	C ₆ H ₅	NH-C ₂ H ₅
q	H	C ₆ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂
r	H	C ₆ H ₅	wzór 23
s	H	C ₆ H ₅	NH-i-C ₃ H ₇
t	H	C ₆ H ₅	NH-C ₄ H ₉
u	H	C ₆ H ₅	wzór 28

55

Wybielacz a wytwarza się w następujący sposób: 574,5 g (1 mol) soli sodowej kwasu 4,4'-bis-[4,5-dwymetylotriazolilo-(2)]stilbeno-2,2'-dwusulfonowego opisanej w przykładzie IV wprowadza się do mieszaniny 3 litrów tlenochloroku fosforu i 400 g pięciochloroku fosforu. Następnie mieszając całość ogrzewa stopniowo do temperatury początku wrzenia tlenochloroku fosforu i miesza jeszcze w ciągu 4 godzin w tej temperaturze. Po ustaniu wywiązywania się chlorowodoru tlenochlorek fo-

65

sforu oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość miesza z zimną wodą. Otrzymany w ten sposób chlorek kwasu 4,4'-bis-[4,5-dwumetylotriazolilo-(2)] -stilbeno-2,2'-dwusulfonowego odsącza się, przemywa wodą z lodem w celu usunięcia kwasów i miesza z nadmiarem wodnego roztworu etyloaminy w ciągu 4 godzin w temperaturze 40°C. Wytworzony surowy dwuetylosulfonamid odsącza się, przemywa wodą, rozpuszcza, powtórnie wytrąca przy użyciu dwumetyloformamidu i potem suszy.

Wybielacze od b do u otrzymuje się przez reakcję: od (b) do (i) chlorku kwasu 4,4'-bis-[4,5-dwumetylotriazolilo-(2)] -stilbeno-2,2'-dwusulfonowego, od (k) do (o) chlorku kwasu 4,4'-bis-[4-metylo-5-izopropylotriazolilo-(2)] -stilbeno-2,2'-dwusulfonowego lub od (p) do (u) chlorku kwasu 4,4'-bis-[4-fenylotriazolilo-(2)] -stilbeno-2,2'-dwusulfonowego z odpowiednimi aminami albo z fenolanami metali alkalicznych. Wymienione wyżej na ostatnim i przedostatnim miejscu chlorki kwasu dwusulfonowego wytwarza się z opisanej w przykładzie IV soli sodowej kwasu 4,4'-bis-[4-metylo-5-izopropylotriazolilo-(2)] -stilbeno-2,2'-dwusulfonowego albo też z wybielacza a podanego w przykładzie II przez reakcję z pięciochlorkiem fosforu w tlenochlorku fosforu.

Przykład XI. Tkaninę z włókien poliestrowych napawa się wodną kąpielą zawierającą w litrze 1 g jednego ze znajdujących się w handlu środków zwilżających i 2 g środków dyspergujących oraz 1 g wybielacza o wzorze 29. Następnie tkaninę wyżyma się do 100% zwiększenia ciężaru, po czym suszy i ogrzewa w temperaturze 190—200°C w ciągu 1 godziny. Tkanina tak wybielona wykazuje silne wybielenie i bardzo dobrą odporność na światło.

Użyty wybielacz można otrzymać przez kondensację dwuchlorowodorku 4,4'-dwyhydrazynostilbenu z hydroksyiminoacetofenonem i odwodornienia otrzymanego bis-alfa-hydroksyiminohydrazonu. Można go też otrzymać przez kondensację 4,4'-dwyhydrazynodwubenzylu z hydroksyiminoacetofenonem, odwodnienie otrzymanego bis-alfa-hydroksyiminohydrazonu i odwodornienie wytworzonego bis-triazolilodwubenzylu przy użyciu środków odwodorniających, np. siarki, palladu i tlenu.

Przykład XII. W autoklawie o pojemności 20 l zaopatrzonym w mieszaninę miesza się 6 kg tereftalanu dwumetylowego i 5 l glikolu etylenowego z 0,05% octanu cynku (w stosunku do tereftalanu dwumetylowego) i jednym z wybielaczy o wzorze 30, w którym Z oznacza grupę fenoksyłową (wybielacz e), o-metylofenoksyłową (wybielacz b), o-chlorofenoksyłową (wybielacz c), p-III-rzęd-butylfenoksyłową (wybielacz d), rodnik metylowy (wybielacz e) rodnik n-butyłowy (wybielacz f). Autoklaw ogrzewa się przy miesza-

niu najpierw do temperatury 180°C. Przeestryfikowanie rozpoczyna się w temperaturze około 150°C, odszczepiony metanol oddestylowuje się. Po 1 godzinie temperaturę podnosi się do 200°C i po 45 minutach do 220°C. Przeestryfikowanie kończy się po 2 3/4 godziny.

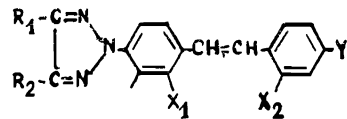
Tak otrzymany produkt, w celu przeprowadzenia prekondensacji, przeprowadza się pod azotem do autoklawu ogrzanego do 275°C. W czasie prekondensacji oddestylowuje się nadmiar glikolu. Po 45 minutach obniża się nieco ciśnienie, a następnie w ciągu 1 godziny ciśnienie obniża się do poniżej 1 tor. Po 2 1/2 godziny prekondensację kończy się. Otrzymany produkt przedzie się na nici o grubości 50/25 den. Otrzymane nici oznaczają się doskonałym wybieleniem o wysokiej odporności na obróbkę moką, światło i chlor.

Wymienione wyżej wybielacze a-d wytwarza się przez reakcję podanego w przykładzie X-2,2'-dwusulfochlorku 4,4'-bis-[4-fenylotriazolilo-(2)]-stilbenu z fenolem (wybielacz a), o-kreozolem (wybielacz b), o-chlorofenolem (wybielacz c) i p-III-rzęd-butylfenolem (wybielacz d) w obecności równoważnikowej ilości wodorotlenku sodu. Wybielacze e i f wytwarza się przez redukcję wymienionego dwusulfochlorku siarczynem sodu do soli sodowej kwasu 4,4'-bis-[4-fenylotriazolilo-(2)]-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego, jej alkilowanie siarczanem dwumetylowym (wybielacz e) lub bromkiem n-butyłu (wybielacz f).

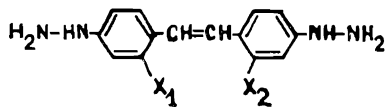
Przykład XIII. Bieloną przędzę wełnianą traktuje się w temperaturze około 90°C w ciągu 1 godziny kąpielą (krotność 1:4) zawierającą 0,1% wagowego (w stosunku do wagi przędzy wełnianej) jednego z wybielaczy według przykładów I—III, oraz 5% kwasu octowego. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się dobre wybielenie. Tak samo dobre wyniki otrzymuje się stosując zamiast kwasu octowego 0,5 g/l dwutlenku sodu.

Zastrzeżenie patentowe

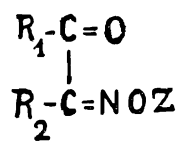
Sposób podnoszenia stopnia bieli materiałów naturalnych i syntetycznych, **znamienny tym**, że materiały traktuje się fluoryzującym związkiem vic-triazolilo-(2)-stilbenu o wzorze 1, w którym R₁ oznacza atom wodoru albo ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy lub aryłowy, lub R₁ i R₂ razem z obydwojoma atomami węgla pierścienia triazolowego tworzą niearomatyczny układ pierścieniowy, X₁ X₂ oznaczają atomy wodoru, grupy sulfonowe, zestryfikowane grupy sulfonowe, ewentualnie podstawione grupy sulfonamidowe, grupy alkoksylsulfonowe lub aryłoksylsulfonowe, karboksylowe, zestryfikowane grupy karboksylowe, ewentualnie podstawione grupy karbonamidowe lub grupy cyjanowe, Y oznacza atom wodoru, acylowaną grupę aminową lub ewentualnie podstawioną grupę vic-triazolilową lub pirazolilową.



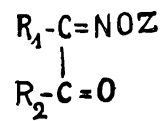
WZÓR 1



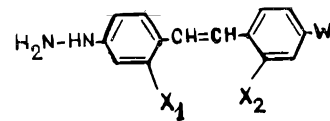
WZÓR 2



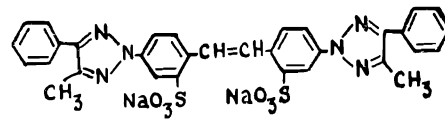
WZÓR 3



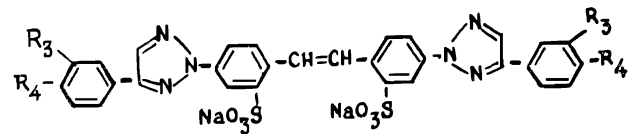
WZÓR 4



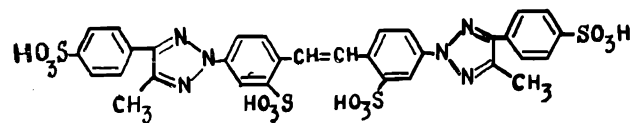
WZÓR 5



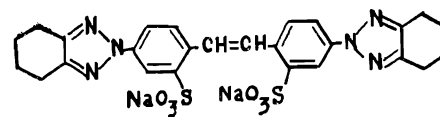
WZÓR 6



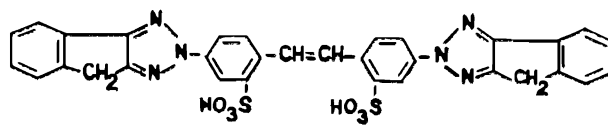
WZÓR 7



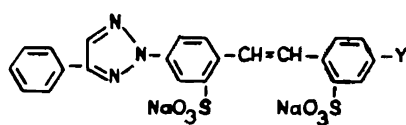
WZÓR 8



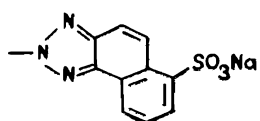
WZÓR 9



WZOR 10



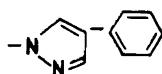
WZOR 11



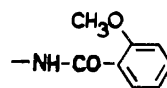
WZOR 12



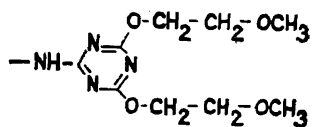
WZOR 13



WZOR 14



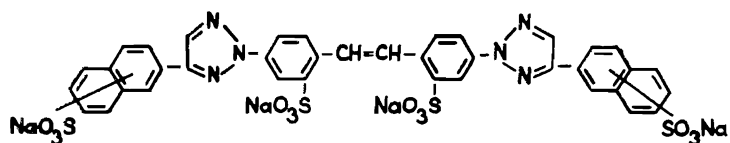
WZOR 15



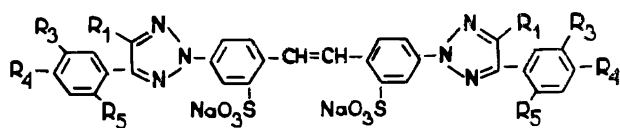
WZOR 16



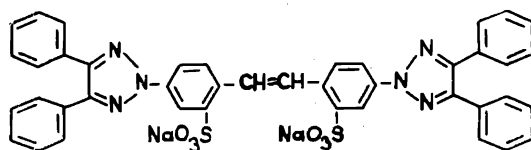
WZOR 17



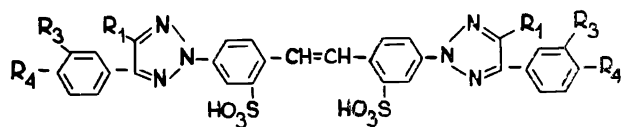
WZOR 18



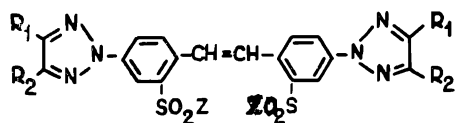
WZOR 19



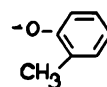
WZOR 20



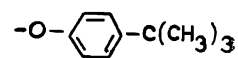
WZOR 21



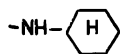
WZOR 22



WZOR 26



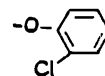
WZOR 27



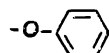
WZOR 23



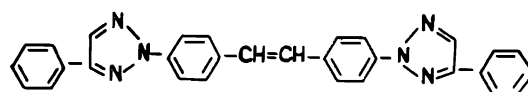
WZOR 24



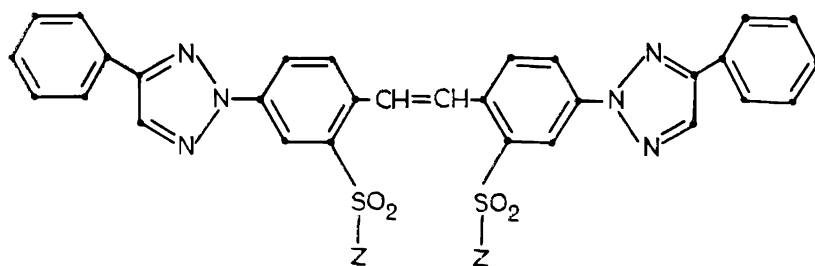
WZOR 28



WZOR 25



WZOR 29



WZÓR 30