



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 17.I.1967 (P 118 516)

Pierwszeństwo: 18.I.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 20.V.1971

Kl. 8 i, 1

MKP D 06 I, 3/12

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkus-
sen (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób podnoszenia stopnia bieli materiałów naturalnych i syntetycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób podnoszenia stopnia bieli materiałów naturalnych i syntetycznych.

Znane jest stosowanie jako wybielaczy związków triazolilo-/1/-stilbenu (niemieckie opisy patentowe nr 911 368 i 1 008 248). Przy stosowaniu podanych wybielaczy nie uzyskuje się dostatecznego podniesienia stopnia bieli a wybielenia nie są dostatecznie odporne na światło i chlor.

Stwierdzono, że doskonałe wybielenia uzyskuje się przez traktowanie materiałów naturalnych i syntetycznych niebiesko fluoryzującymi związkami v-triazolilo-/2/-stilbenu o wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom chlorowca, grupę cyjanową, acylowaną grupę aminową, grupę karboksylową, zestryfikowaną grupę karboksylową, grupę karbonamidową ewentualnie podstawioną, R_2 oznacza rodnik aryłowy ewentualnie podstawiony, a X_1 i X_2 oznaczają atomy wodoru, grupy sulfonowe, zestryfikowane grupy sulfonowe, grupy sulfonamidowe ewentualnie podstawione, grupy alkoksylsulfonyłowe lub aryloksylsulfonyłowe, grupy karboksylowe, zestryfikowane grupy karboksylowe, grupy karbonamidowe ewentualnie podstawione lub grupy cyjanowe i Y oznacza atom wodoru, atom chlorowca, acylowaną grupę aminową, grupę v-triazolilową ewentualnie podstawioną lub ewentualnie podstawioną grupę pirazolilową.

Podstawniki grupy karbonamidowej i sulfonamidowej oznaczonych symbolami R_1 , X_1 i X_2 stano-

2

wią np. rodniki alkilowe i aryłowe, R_2 oznacza korzystnie rodnik fenylowy lub naftyłowy, przy czym rodniki te są ewentualnie podstawione atomami chlorowca, grupami cyjanowymi lub rodnikami alkilowymi, grupami alkoksylowymi, acylaminowymi i sulfonowymi, sulfonamidowymi, alkoksylsulfonyłowymi i aryloksylsulfonyłowymi.

Podstawniki grupy v-triazolilowej i pirazolilowej, oznaczonych symbolem Y, stanowią rodniki alkilowe jak również podstawniki oznaczone symbolami R_1 i R_2 ; grupa v-triazolilowa oznaczona symbolem Y może oznaczać grupy benzotriazolilowe i naftotriazolilowe ewentualnie podstawione rodnikami alkilowymi, grupami alkoksylowymi i/lub sulfonowymi.

Wybielacze według wynalazku stosuje się w postaci kwasów lub w postaci ich soli, zwłaszcza w postaci soli metali alkalicznych albo w postaci soli z aminami, do podnoszenia stopnia bieli różnorodnych materiałów, np. materiałów celulozowych, jak bawełna i papier, lub wełny, dalej do rozjaśniania np. włókien, nici i folii z poliamidów, poliestrów, poliakrylonitrylu, polichlorku winylu i octanów celulozy, jak również do rozjaśniania lakierów z celulozy lub do wybielenia mydła. Do wybielenia bawełny i syntetycznych poliamidów nadają się przede wszystkim związki v-triazolilo-/2/-stilbenu o wzorze 1, w których Y oznacza ewentualnie podstawioną grupę v-triazolilową-/2/ lub pirazolilową-/2/, a X_1 i X_2 oznaczają grupy sulfonowe, nato-

miałst związki o wzorze 1, które nie zawierają wolnych grup sulfonowych nadają się przede wszystkim do wybielania materiałów z poliestrów, polichloru winylu i octanów celulozy, jak również do rozjaśniania lakierów z octanów celulozy.

Wybielacze mogą być stosowane w postaci wodnych roztworów lub zawiesin albo w postaci roztworów w organicznych rozpuszczalnikach, np. eterze jednometylowym glikolu etylenowego, dwumetyloformamidzie i trójetanolamini. Wybielacze można stosować również w połączeniu ze środkami piorącymi lub dodawać do stopionych tworzyw, które służą do formowania folii lub nici. Wybielacze, które zawierają grupę karboksylową, zestryfikowaną grupę kwasu karboksylowego lub grupę karbonamidową można również stosować przy wytwarzaniu fluoryzujących wyrobów z syntetycznych polikondensatów według francuskiego opisu patentowego 1155 365. Potrzebną ilość wybielacza można łatwo ustalić w próbie wstępnej. Na ogół całkowicie wystarcza wprowadzenie 0,1 do 1% wybielacza w stosunku do wybielanego materiału.

Wybielacze o symetrycznej budowie odpowiadające wzorowi 1, w którym R_1 oznacza acylowaną grupę aminową, atom chlorowca lub grupę cyjanową i R_2 ma wyżej podane znaczenie, można otrzymać, np. w ten sposób, że związki bis-hydrazyno-stilbenu o wzorze 2, w którym X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenia, kondensuje się z 1, 2, 4-oksadiazolem o wzorze 3, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie, R_3 oznacza ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy lub aryłowy, np. 3-benzoilo-5-metylo-1, 2, 4-oksadiazolem, 3-toluilo-5-metylo-1, 2, 4-oksadiazolem lub 3-benzoilo-5-fenilo-1, 2, 4-oksadiazolem, a otrzymane bis-hydrazony przegrupowuje się na związki bis-[v-triazolilo-(2)]-stilbenu o wzorze 4 i ewentualnie obie grupy acyloaminowe o wzorze $R_3 \cdot CO \cdot NH$ — zmydla się do grup aminowych, które ewentualnie acyluje się z inną grupą acylową lub dwuazuje się i według sposobu Sandmeyer'a wprowadza się atom chlorowca lub grupę cyjanową.

Wybielacze o symetrycznej budowie ponadto można wytworzyć ze związków dwuazoniowych dwuaminostilbenu o wzorze 5, w którym X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenie, przez sprzęganie z nitroketooksymem o wzorze 6, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie, np. oksymem omega-nitroacetofenonu, otrzymane związki disazowe przez odczepienie wody przeprowadza się w odpowiednie związki bis-nitrotriazolilo-(2)-stilbenu, redukuje nitrogrupy do grup aminowych, które następnie acyluje się lub dwuazuje i według sposobu Sandmeyer'a zastępuje atomem chlorowca lub grupą cyjanową.

Wybielacze symetryczne o wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę cyjanową, grupę karboksylową, zestryfikowaną grupę karboksylową, grupę karbonamidową ewentualnie podstawioną, a R_2 ma wyżej podane znaczenie, można wytworzyć np. w ten sposób, że związki dwuazoniowe związków dwuaminostilbenu o wzorze 5 sprzęga się z odnośną enaminą o wzorze 7, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie, a R_4 oznacza grupę cyjanową, grupę karboksylową, zestryfikowaną grupę

karboksylową lub grupę karbonamidową ewentualnie podstawioną albo z ich tautomerycznymi ketoimidami, np. z nitrylem kwasu beta-aminocynamonowego lub z esterem metylowym lub etylowym kwasu beta-aminocynamonowego lub amidem kwasu beta-aminocynamonowego; otrzymane związki disazowe przeprowadza się w kompleksy miedziowe, które przez ogrzewanie przeprowadza się w związki bis-[v-triazolilo-(2)]-stilbenu i ewentualnie hydrolizuje się grupę cyjanową, zestryfikowaną grupę karboksylową lub karbonamidową do grupy karboksylowej.

Wybielacze o budowie asymetrycznej odpowiadające wzorowi 1, można wytworzyć np. w następujący sposób: związki jednohydrazynostilbenu o wzorze 8 lub związki dwuazoniowe związków jednoaminostilbenu o wzorze 9, w których X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenia, przeprowadza się za pomocą 1, 2, 4-oksadiazoli o wzorze 3, za pomocą alfa-nitroketoksymów o wzorze 6 lub za pomocą enaminy o wzorze 7 lub ich tautomerycznych ketoimidów, w sposób podany przy wytwarzaniu symetrycznie zbudowanych wybielaczy, w związki jedno-[v-triazolilo-(2)]-stilbenu o wzorze 10, po czym redukuje się grupę nitrową do grupy aminowej, którą następnie przekształca się w postawniki Y o wyżej podanym znaczeniu.

Wybielacze asymetryczne o wzorze 1, w którym Y oznacza atom wodoru, chlorowca, grupę v-triazolilową ewentualnie podstawioną lub pirazolilową ewentualnie podstawioną można wytworzyć jeszcze w ten sposób, że grupę hydrazynową w związkach jednohydrazynostilbenu o wzorze 11 albo dwuazowaną grupę aminową w związkach dwuazoniowych związków monoaminostilbenu o wzorze 12, w którym X_1 i X_2 mają wyżej podane znaczenie a Y oznacza atom wodoru, chlorowca, grupę v-triazolilową ewentualnie podstawioną albo grupę pirazolilową ewentualnie podstawioną przeprowadza się za pomocą 1, 2, 4-oksadiazoli o wzorze 3, alfa-nitro-ketoksymów o wzorze 6, lub za pomocą enaminy o wzorze 7 albo ich tautomerycznych ketoimidów w grupę 13 w sposób podany przy wytwarzaniu wybielaczy o symetrycznej budowie.

Przykład I. W kąpeli wodnej zawierającej w 1 litrze 0,06 g wybielacza o wzorze 14, traktowano w temperaturze 40–50°C w ciągu 30 minut tkaninę bawełnianą zachowując stosunek tkaniny do kąpeli 1 : 20. Następnie tkaninę spłukano i wysuszone. Wykazuje ona czyste obojętne wybielenie odporne na światło i chlor.

Stosowany wybielacz wytworzono w następujący sposób: Zawiesinę związku dwuazoniowego otrzymanego w znany sposób przez dwuazowanie 37 g kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2, 2'-dwusulfonowego wprowadzono przy mieszaniu w temperaturze 10°C do roztworu 40 g estru etylowego kwasu beta-amino-cynamonowego w 800 ml alkoholu, przy czym reakcję prowadzono przy słabo kwaśnym odczynie mieszaniny przez dodawanie stężonego wodnego roztworu octanu sodowego. Po zakończeniu sprzęgania utworzony związek disazowy odsączono, rozpuszczono w 2 litrach 60%-owego alkoholu i potraktowano roztworem 100 g krysta-

licznego siarczanu miedziawego w 150 ml wody i 125 ml stężonego wodnego roztworu amoniaku. Następnie mieszaninę ogrzewano w ciągu 3 godzin na łaźni wodnej, przy czym stopniowo oddestylowano alkohol pod zmniejszonym ciśnieniem. Po ochłodzeniu i po dodaniu roztworu soli kuchennej wytrącony produkt reakcji odsączono i utrzymano przy wrzeniu w gorącym rozcieńczonym ługu sodowym. Alkaliczne wyciągi przesączono i potraktowano solą kuchenną. Wydzielony produkt odsączono i oczyszczono przez powtórne przekrystalizowanie z wody, do której dodano nieco ługu sodowego i dwutlenianu sodowego. Po tym produkt rozpuszczono w gorącej wodzie, roztwór zakwaszono kwasem octowym i zadano solą kuchenną, powstały osad odsączono i wysuszone. Otrzymany w ten sposób wybielacz stanowił jasnożółty proszek, który rozpuszczał się w wodzie z niebieską fluorescencją.

Podobne wybielenia uzyskano przy stosowaniu zamiast wyżej opisanego wybielacza takiej samej ilości wybielacza o wzorze 15, w którym Z oznacza grupy CH_3 , OCH_3 lub Cl. Związek o wzorze 15 otrzymano według wyżej podanego sposobu przy użyciu zamiast 40 g estru etylowego kwasu beta-aminocynamonowego 43 g estru etylowego kwasu beta-amino-beta-(p-tolilo)-akrylowego, estru etylowego kwasu beta-amino-beta-(p-metoksyfenilo)-akrylowego lub estru etylowego kwasu beta-amino-beta-(p-chlorofenilo)-akrylowego. Wybielacze są również jasnożółtymi proszkami, które rozpuszczają się w wodzie z niebieską fluorescencją.

Przykład II. W kąpeli wodnej (krotność kąpeli 1:20) zawierającej w 1 litrze 2 g chlorynu sodowego i 0,06 g wybielacza podanego w przykładzie I, traktowano przędzę bawełnianą w temperaturze 85 do 95°C w ciągu 1 godziny. Po wypłukaniu i wysuszeniu przędza wykazywała czyste wybielenie o dobrej odporności na światło.

Przykład III. W kąpeli pralniczej (krotności kąpeli 1:20) zawierającej w 1 litrze 10 g handlowego anionowo-czynnego środka piorącego i 0,05 g wybielacza podanego w przykładzie I wyprano białą bieliznę w temperaturze 90 do 100°C. Po wypłukaniu i wysuszeniu wyprany materiał wykazuje doskonałe wybielenie o bardzo dobrej odporności na światło.

Przykład IV. W kąpeli wodnej zawierającej w 1 litrze 2 g chlorynu sodowego i 0,2 g wybielacza podanego w przykładzie I lub wybielacza o wzorze 16 traktowano w temperaturze 80 do 90°C w ciągu 30 minut tkaninę z włókien wytworzonych z poli-epsylonkaprolaktamu, zachowując stosunek tkaniny do kąpeli 1:40. Po wypłukaniu i wysuszeniu tkanina wykazywała czyste wybielenie o bardzo dobrej odporności na światło.

Wybielacz o wzorze 16 wytworzono według przykładu I, przy czym zamiast 40 g estru etylowego kwasu beta-aminocynamonowego wprowadzono do reakcji 33 g amidu kwasu beta-aminocynamonowego. Otrzymany w ten sposób wybielacz jest jasnożółtym proszkiem rozpuszczającym się w wodzie z niebieską fluorescencją.

Doskonałe wybielenia otrzymuje się również

przy stosowaniu jako wybielaczy związków o wzorze 17, w którym R₂ oznacza rodniki CH_3 lub $\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Wybielacze te wytworzono w następujący sposób: Zawiesinę związku dwuazoniowego, otrzymanego w znany sposób przez dwuazowanie 37 g kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego, wprowadzono mieszając w temperaturze 10°C do roztworu 40 g oksymu omeganitroacetofenonu w 500 ml alkoholu, przy czym utrzymano wartość pH 5 przez dodanie octanu sodowego. Po zakończeniu sprzegania dodano 50 ml stężonego roztworu soli kuchennej, po czym mieszano dalej, następnie powstały związek diisazowy odsączono, wysuszone pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej i sproszkowane. Otrzymany hydroksyiminonitrohydrazon zdyspergowano w temperaturze pokojowej razem z 40 g bezwodnego octanu sodowego w 800 ml bezwodnika kwasu octowego i potraktowano 250 ml dwumetyloformamidu. Zawiesinę mieszano w ciągu 6 godzin, przy czym temperaturę stopniowo podniesiono do 80°C. Następnie pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowano większą część kwasu octowego i nadmiar bezwodnika octowego, pozostałość zmieszano z wodą i odsączono. Otrzymany w ten sposób surowy nitrotriazol oczyszczono przez rozpuszczenie i powtórne wytrącenie z mieszaniny izopropanolu i wody, następnie rozpuszczono w 400 ml dwumetyloformamidu i w obecności niklu Raney'a w temperaturze do 50°C redukowano wodorem do związku aminotriazolu. Katalizator odsączono i przesącz zateżono pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydzielony w postaci żółtych kryształów związek aminotriazolu odsączono, przemyto zimnym metanolem i wysuszone. Otrzymany związek aminotriazolu acylowano w pirydynie bezwodnikiem kwasu octowego względnie chlorkiem trójmetyloacetyl. Następnie tak otrzymany wybielacz przekrystalizowano z wodnego alkoholu.

Przykład V. W kąpeli wodnej, zawierającej w 1 litrze 0,2 g wybielacza podanego w przykładzie I, traktowano w temperaturze 80 do 90°C w ciągu 30 minut tkaninę z włókien wytworzonych z poliamidu, produktu polikondensacji kwasu adypinowego i sześciometylenoczeroaminy, zachowując stosunek tkaniny do kąpeli 1:40. Po wypłukaniu i wysuszeniu tak potraktowana tkanina wykazywała silne czyste wybielenie o bardzo dobrej odporności na światło i chloryn.

Równie dobre wyniki uzyskano przy stosowaniu zamiast wybielacza według przykładu I takiej samej ilości związku o wzorze 18.

Wybielacz o wzorze 18 otrzymano w sposób podany w przykładzie I, przy czym zamiast 40 g estru etylowego kwasu betaaminocynamonowego stosowano 39 g amidu kwasu beta-amino-beta-(p-tolilo)-akrylowego. Wybielacz ten stanowi proszek rozpuszczający się w wodzie z niebieską fluorescencją.

Przykład VI. W zbiorniku z nierdzewnej stali ogrzewano pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 260°C w ciągu 5 godzin mieszaninę z 900 g epsylon-kaprololaktamu, 100 g kwasu epsylon-aminokarponowego, 0,5 g kwasu octowego,

13,5 g dwutlenku tytanu i 4 g wybielacza o wzorze 16 lub wzorze 18. Utworzony stop poliamidowy przerobiono w znany sposób na płatki, które wyprzedzono na włókno o grubości 90/25 den. Wybielenia wykazywały doskonałą odporność na światło i odporność na obróbkę moką.

Przykład VII. Postępowano według przykładu VI z tą różnicą że jako wybielacz stosowano 4 g 4,4'-bis-[4-fenilo-5-cyjano-v-triazolilo-(2)]-stilbenu o wzorze 19. Otrzymano żywe wybielenia nici poliamidowych odporne na światło, chlor, i pranie.

Stosowany wybielacz wytworzono w sposób następujący: 4,4'-dwuaminostilben zdwuazowano w znany sposób w kwasie solnym i otrzymany związek dwuazoniowy sprzęgnięto w środowisku kwasu octowego z podwójną molową ilością nitrylu kwasu beta-aminocynamonowego. Otrzymany bis-hydrazon poddano cyklizacji utleniającej w pirydynie za pomocą octanu miedziawego do bis-triazolu, który oczyszczono przez dwukrotną krystalizację z dwumetyloformamidu. Otrzymano wybielacz o wzorze 19 w postaci jasnożółtego proszku z odcieniem zielonym, który daje w dwumetyloformamidzie bezbarwne roztwory z niebieską fluorescencją.

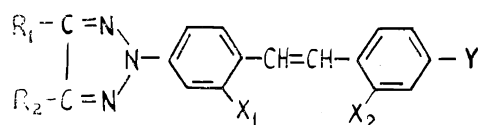
Przykład VIII. 6 kg tereftalanu dwumetylowego przeestryfikowano najpierw w znany sposób w 5 l glikolu etylenowego w obecności 0,05% octanu cynku w stosunku do tereftalanu dwumetylowego i 0,03% jednego z niżej podanych wybielaczy, następnie polikondensowano, przy czym oddestylowywano nadmiar lub odszczepiony glikol. Nici otrzymane po wyprzedzeniu (grubość nici 50/25 den) odznaczały się doskonałymi wybieleniami o dobrej odporności na światło i chlor.

Stosowano wybielacze o wzorze 20, w których Z oznacza grupę o wzorze $\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ (wybielacz a), grupę o wzorze $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (wybielacz b), grupę o wzorze 21 (wybielacz c) i grupę o wzorze 22 (wybielacz d).

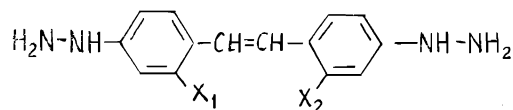
Wyżej wymienione wybielacze otrzymano w sposób następujący: sól sodową kwasu 4,4'-bis-[4-fenilo-5-cyjano-v-triazolilo-(2)]-stilbenu-2,2'-dwusulfonowego (żółty proszek rozpuszczający się z niebieską fluorescencją) wytworzona według przykładu I z kwasu 4,4'-dwuaminostilbenu-2,2'-dwusulfonowego i nitrylu kwasu betaaminocynamonowego przeprowadzono w znany sposób w tlenochloru fosforu za pomocą pięciochloru fosforu w kwas 4,4'-bis-[4-fenilo-5-cyjano-v-triazolilo-(2)]-stilbenu-2,2'-dwusulfonowy (żółty krystaliczny proszek) rozpuszczający się w dwumetyloformamidzie z żółtawym zabarwieniem z żółto-zieloną fluorescencją. Przez reakcję otrzymanego bis-sulfochloru w chlorobenzenie z nadmiarem etyloaminy otrzymano wybielacz a), dwumetyloaminy-wybielacz b), benzyloaminy-wybielacz c), i fenolanu sodu — wybielacz d), które stanowiły jasne o zielonym odcieniu proszki krystaliczne rozpuszczalne w gorącym chlorobenzenie, dwumetyloformamidzie z mocną niebieską fluorescencją.

Zastrzeżenie patentowe

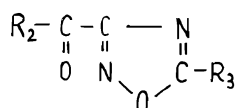
Sposób podnoszenia stopnia bieli materiałów naturalnych i syntetycznych, **znamienny tym**, że materiały naturalne lub syntetyczne traktuje się niebiesko fluoryzującymi związkami v-triazolilo-(2)-stilbenu o wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom chlorowca, grupę cyjanową, acylowaną grupę aminową, grupę karboksylową, zestryfikowaną grupę karboksylową lub grupę karbonamidową ewentualnie podstawioną, R_2 oznacza rodnik arylowy, ewentualnie podstawiony, X_1 i X_2 oznaczają atomy wodoru, grupy sulfonowe, grupy sulfonamidowe ewentualnie podstawione, grupy alkoksylsulfonowe lub aryloksysulfonowe, karboksylowe, zestryfikowane grupy karboksylowe, grupy karbonamidowe ewentualnie podstawione lub grupy cyjanowe, Y oznacza atom wodoru, chlorowca, acylowaną grupę aminową, grupę v-triazolilową, ewentualnie podstawioną, lub ewentualnie podstawioną grupę pirazolilową.



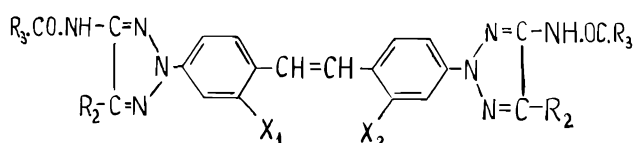
Wzór 1



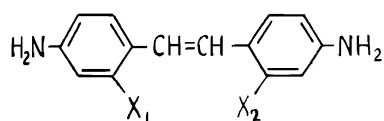
Wzór 2



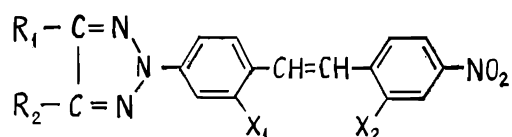
Wzór 3



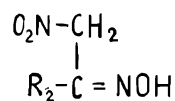
Wzór 4



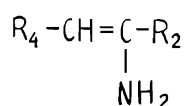
Wzór 5



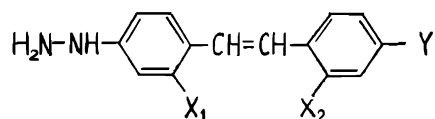
Wzór 10



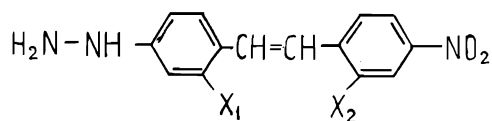
Wzór 6



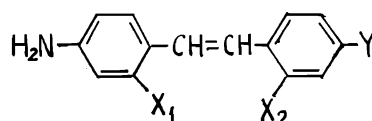
Wzór 7



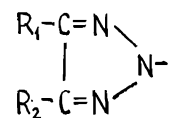
Wzór 11



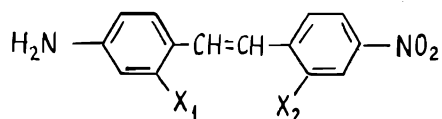
Wzór 8



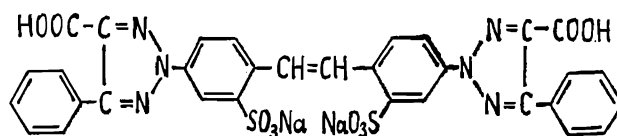
Wzór 12



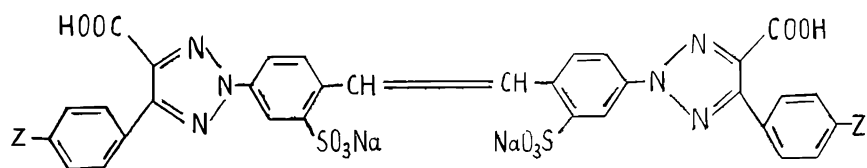
Wzór 13



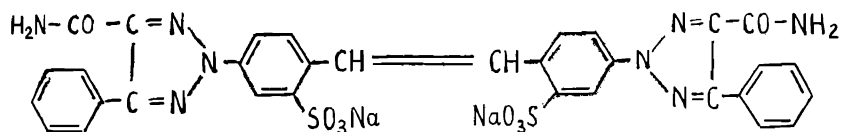
Wzór 9



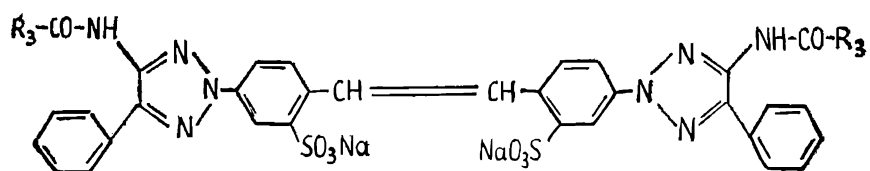
Wzór 14



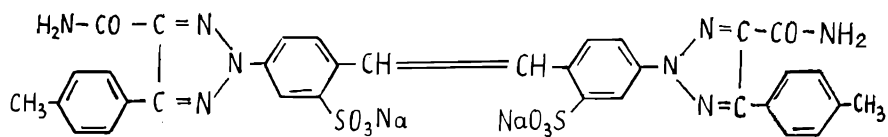
Wzór 15



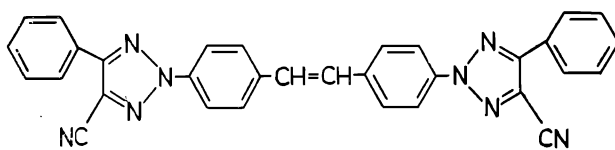
Wzór 16



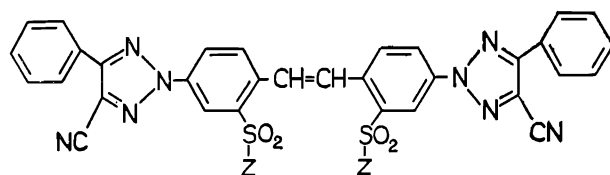
Wzór 17



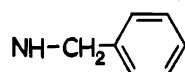
Wzór 18



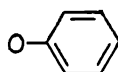
Wzór 19



Wzór 20



Wzór 21



Wzór 22