

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.III.1965 (P 108 031)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 26.V.1967

Kl. 12 p, 10/05

MKP C 07 d

55/12

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Jan Słowiński, mgr Jan Zimnicki, mgr
Antoni KaźmierczakWłaściciel patentu: Chemiczna Spółdzielnia Pracy „Synteza”, Poznań
(Polska)**Sposób wytwarzania nowych rozjaśniaczy optycznych pochodnych
kwasu 4,4'-dwuamino-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego i s-triazyny**

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych rozjaśniaczy optycznych pochodnych kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego i s-triazyny.

Znane są rozjaśniacze optyczne pochodne kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego i s-triazyny o ogólnym wzorze 1, w którym Y oznacza H albo podstawione lub niepodstawione grupy alkiloaminowe, aryloaminowe, alkoksylowe, alkanoloksylowe i aryloksylowe.

Związki o wzorze 1 wykazują powinowactwo do materiałów celulozowych i niektórych włókien syntetycznych, dają efekt bieli, a ich powiązania z włóknem odznaczają się trwałościami na pranie, światło i podchloryn.

Stwierdzono, że wyżej wymienione właściwości w stopniu znacznie wyższym wykazują nowe rozjaśniacze o ogólnym wzorze 2, w którym Z oznacza grupy $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-NHC_6H_5$, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-NHC_2H_4OH$, $-N(C_2H_4OH)_2$ oraz grupę -N-metyloanilinową, które otrzymuje się przez kondensację otrzymanego w znany sposób kwasu 4,4'-bis-(3,5-dwuchlorotriazyno-1-amino)-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego z 3-amino- lub 4-aminobenzosulfamidem oraz kondensację produktu z amoniakiem, metyloaminą, aniliną, N-metyloaniliną, alkoholem metylowym, alkoholem etylowym, etanoloaminą, lub dwuetanoloaminą. Stosując różne zestawienia wymienionych wyżej aminobenze-

2

nosulfamidów i amin lub alkoholi otrzymuje się rozmaite rozjaśniacze dające dobre efekty bielące zarówno na materiałach celulozowych jak i na włóknach syntetycznych.

5 Syntezę tych rozjaśniaczy prowadzi się na przykład w następujący sposób:

Kwas 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowy, a zwłaszcza jego sól sodową kondensuje się z 1,3,5-trójkchlorotriazyną w stosunku molowym 1:2, w 10 środowisku wodnym, w temperaturze nie wyższej niż 5°C.

Wydzielający się podczas reakcji chlorowódor zobojetnia się bardzo ostrożnie 2 n roztworem węgla lub dwuwęgla sodowego, utrzymując 15 wartość pH środowiska w granicach 6—7, zwłaszcza 6,5.

20 Utworzoną sól sodową kwasu 4,4'-bis-(3,5-dwuchloro-triazyno-1-amino)-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego, bez wydzielania jej ze środowiska reakcyjnego kondensuje się z 3-amino- lub 4-aminobenzosulfamidem w stosunku molowym 1:2, w środowisku wodnym w temperaturze 30—40°C, zobojetniając wydzielający się chlorowódor 2 n roztworem węgla lub dwuwęgla sodowego do pH środowiska 25 około 7.

Otrzymaną (w wyniku reakcji) po drugiej kondensacji sól sodową kwasu 4,4'-bis-[5-(3- lub 4-sulfoamino-fenilo-amino)-3-chlorotriazyno-1-amino]-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego kondensuje się 30

z dwoma molami amoniaku, metyloaminy, metanolu, etanolu w środowisku wodnym, w temperaturze 90–100°C w autoklawie pod zwiększonym ciśnieniem lub z dwoma molami aniliny, N-metyloaniliny, etanoloaminy albo dwuetanoloaminy pod ciśnieniem normalnym. Produkty końcowe wydzielają się z roztworu przez wysolenie chlorkiem sodowym.

Przykład I. 37 kg (0,1 mola) kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego rozpuszcza się na ciepło przy udziale węglanu sodowego w 300 l wody i następnie roztwór chłodzi się do temperatury 20°C. Oziębiony roztwór wkrapla się do zawiesiny 38 kg (0,206 mola) chlorku cyjanuru w 300 kg mieszaniny wody z lodem, utrzymując temperaturę 0–5°C. Dla utrzymania pH środowiska w granicach 6–7 wkrapla się równolegle 2 n roztwór węglanu sodowego. Reakcja jest zakończona po upływie 5–6 godzin. Po zakończeniu pierwszej kondensacji masę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 30–40°C i dodaje zawiesinę 35 kg (0,203 mola) 4-aminobenzenosulfamidu w 100 l wody i miesza 7–8 godzin w temperaturze 30–40°C do zakończenia reakcji, zobojętniając wydzielający się chlorowodór 2 n roztworem węglanu sodowego w ten sposób ażeby pH środowiska wynosiło stale około 7.

Z chwilą zakończenia drugiej kondensacji do mieszaniny dodaje się 68 kg wody amoniakalnej 25%-owej i w autoklawie podgrzewa się mieszaninę do temperatury 90–100°C, utrzymując ją w tej temperaturze 8–10 godzin. Następnie oddestylowuje się nadmiar amoniaku, po czym na gorąco dodaje się 300 kg chlorku sodowego, miesza się 5–6 godzin do ostudzenia masy do temperatury otoczenia i odsacza wydzielony produkt. Otrzymuje się 77 kg soli sodowej kwasu 4,4'-bis-[5-(4-sulfonaminofenylo-amino)-3-aminotriazyno-1-amino]-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego, co stanowi 82% wydajności teoretycznej.

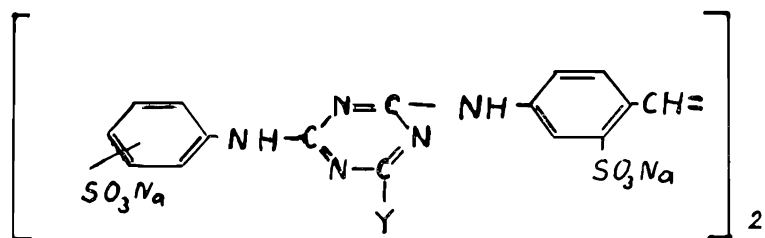
Przykład II. 37 kg kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego rozpuszcza się na ciepło przy udziale węglanu sodowego w 300 l wody, po czym roztwór chłodzi do temperatury 20°C. Oziębiony roztwór wkrapla się do zawiesiny 38 kg chlorku cyjanuru w 300 kg mieszaniny wody z lodem, utrzymując temperaturę 0–5°C. Dla utrzymania pH środowiska w granicach 6–7

wkrapla się w miarę przebiegu reakcji 2 n roztwór węglanu sodowego. Reakcja jest zakończona po upływie 5–6 godzin. Po zakończeniu pierwszej kondensacji masę reakcyjną podgrzewa się do temperatury 30–40°C i dodaje do niej zawiesinę 35 kg 3-aminobenzeno-sulfamidu w 100 l wody i miesza całość w ciągu 7–8 godzin w temperaturze 30–40°C do zakończenia reakcji, zobojętniając wydzielający się chlorowodór 2 n roztworem węglanu sodowego w ten sposób, ażeby pH środowiska wynosiło stale około 7.

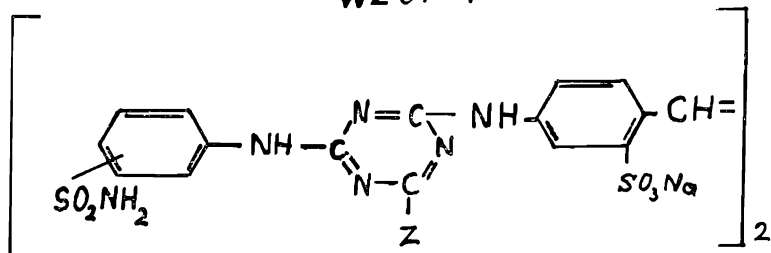
Z chwilą zakończenia drugiej kondensacji dodaje się 22 kg dwuetanoloaminy, podgrzewa do temperatury 90–100°C i w tej temperaturze miesza się 10–12 godzin, dodając jednocześnie 2 n roztwór węglanu sodowego tak, ażeby pH środowiska reakcji wynosiło stale około 8. Po zakończeniu reakcji dodaje się na gorąco 300 kg chlorku sodowego, miesza celem ostudzenia do temperatury otoczenia i odfiltrowuje wydzielony produkt. Otrzymuje się 98 kg soli sodowej kwasu 4,4'-bis-[5-(3-sulfonaminofenylo-amino)-3-dwuetanoloaminotriazyno-1-amino]-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego, co stanowi 83% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych rozjaśniaczy optycznych pochodnych kwasu 4,4'-dwuaminostilbeno-2,2'-dwusulfonowego i s-triazyny o wzorze 2, w którym Z oznacza grupy $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-NHC_6H_5$, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-NHC_2H_4OH$, $-N(C_2H_4OH)_2$ lub grupę $-N$ -metyloanilinową, **znamienny tym**, że otrzymany w znany sposób kwas 4,4'-bis-(3,5-dwuchlorotriazyno-1-amino)-stilbeno-2,2'-dwusulfonowy kondensuje się z 3-amino- lub 4-aminobenzenosulfo-amidem, po czym uzyskany produkt kondensuje się z amoniakiem lub metyloaminą, aniliną, N-metyloaniliną, metanolem, etanolem, etanoloaminą lub dwuetanoloaminą.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na 1 mol kwasu 4,4'-bis-(3,5-dwuchlorotriazyno-1-amino)-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego stosuje się przy kondensacji dwa mole 3-amino- lub 4-aminobenzenosulfonamidu oraz dwa mole amoniaku lub metyloaminy, aniliny, N-metyloaniliny, metanolu, etanolu, etanoloaminy lub dwuetanoloaminy.



wzór 1



wzór 2