

Patent dodatkowy
do patentu

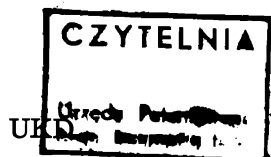
Kl. 8 i, 1

Zgłoszono: 12.I.1967 (P 118 442)

Pierwszeństwo: 14.I.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP D 06 1, 3/12

Opublikowano: 20.V.1971

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkus-
sen (Niemiecka Republika Federalna)Sposób podnoszenia stopnia bieli włókien naturalnych i wyrobów
z tworzyw sztucznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób podnosze-
nia stopnia bieli włókien naturalnych i wyrobów
z tworzyw sztucznych.

Znany jest sposób podnoszenia stopnia bieli ma-
teriałów naturalnych i syntetycznych, np. przy
stosowaniu jako środka rozjaśniającego 2,5-dwu-
(benzimidazolo-2')furanu lub jego pochodnych, np.
2,5-dwu(6'-metoksy-benzimidazolo-2')-furanu (opis
patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki Pół-
nocnej nr 3103518) i pochodnych benzimidazoli-
lotiofenu (opis patentowy NRF nr 1238873). Zna-
ne sposoby nie dają jednak dostatecznie trwałego
podniesienia stopnia bieli bez żółtego odcienia w
przypadku materiałów włókienniczych, a szczegól-
nie włókien poliakrylowych.

Stwierdzono, że fluoryzujące, praktycznie bez-
barwne związki benzimidazolu o wzorze 1, w któ-
rym A oznacza resztę członu pierścienia skonden-
sowanego z pierścieniem heterocyklicznym, Ar
i Ar' oznaczają reszty aromatyczne, oraz produkty
ich czwartorzędowania o wzorze 2, w którym A,
Ar i Ar' mają wyżej podane znaczenia, R ozna-
cza rodnik alkilowy, alkenylowy, cykloalkilowy
lub aryloalkilowy, ewentualnie podstawione, np.
atomem chlorowca lub grupą alkoksylową i An
oznacza anion, można z doskonałym skutkiem sto-
sować jako optyczne środki rozjaśniające.

We wzorach 1 i 2 aromatyczne i heterocyklicz-
ne pierścienie mogą zawierać podstawniki z wy-
jątkiem grupy nitrowej, np. rodniki alkilowe, cy-

2

kloalkilowe, aralkilowe lub aryłowe, chlorowce
zwłaszcza chlor, grupy cyjanowe, hydroksylowe,
alkoksylowe, aralkoksylowe lub grupy arylohy-
droksylowe, sulfonowe, karboksylowe, które rów-
nież mogą być estryfikowane, lub grupy karbona-
midowe albo sulfonamidowe, które również mogą
być podstawione przez rodniki alkilowe, aralkilo-
we lub aryłowe, dalej grupy alkilosulfonyłowe lub
arylosulfonyłowe, acylohydroksylowe lub karba-
mylohydroksylowe i reszty -NHCO-alkilową,
NHCO-aryłową, -NHCONH-alkilową, -NHCONH-
-aryłową, -NH₂ lub NZ, przy czym Y oznacza
resztę heterocykliczną, np. resztę 1, 3, 5-trójazy-
nyłową, a Z oznacza resztę członu pierścienia he-
terocyklicznego, np. układu o wzorze 3.

Podstawniki mogą znajdować się we wszystkich
pozycjach reszt A, Ar, Ar'. Korzystne jednak dla
celu według wynalazku są związki z podstawnika-
mi reszt Ar i Ar' w pozycji orto i/albo para oraz
z resztą benzimidazolową z podstawnikiem w po-
zycji 5.

Związki benzimidazolu o wzorach 1 i 2, zwłasz-
cza zawierające grupy sulfonowe nadają się do
rozjaśniania naturalnych materiałów włókienni-
czych z wełny i celulozy, zwłaszcza do rozjaśnia-
nia tworzyw sztucznych, jak estry celulozy, po-
liamidy, poliuretany, poliestry, polichlorek winylu,
polioctan winylu i polistyren, zwłaszcza polime-
rów zawierających akrylonitryl, oraz do rozjaś-

niania otrzymanych z nich włókien, folii, filmów itp.

Związki benzimidazolu o wzorze 1 stosowane jako optyczne środki rozjaśniające można otrzymać w różny sposób. Jeden z tych sposobów polega na tym, że kwas furano-2-karboksylowy, ewentualnie podstawiony w położeniu 5 resztą arylową lub jego funkcjonalne pochodne, np. estry albo chlorki kwasowe, ewentualnie w obecności obojętnego organicznego rozpuszczalnika, jak dwuchlorobenzen, tróchlorobenzen, ksylen, p-cymen, dwumetyloformamid, glikol propylenowy, eter etylenoglikolomonoetylowy lub eter dwumetylenoglikolodwumetylowy, kondensuje się w temperaturze między 150°C a 280°C z ewentualnie podstawionymi związkami o wzorze 4, w którym A i Ar mają wyżej podane znaczenia, najkorzystniej w obecności katalizatorów, np. kwasu borowego, chlorku cynkowego, kwasu polifosforowego i p-toluenosulfonowego.

Jako kwas furano-2-karboksylowy można wymienić, np. kwas 5-fenyl-furano-2-karboksylowy, kwas 5(4'-chlorofenyl)-furano-2-karboksylowy, kwas 5(4'-bromofenyl)-furano-2-karboksylowy, kwas 5(2',4'-dwuchlorofenyl)-furano-2-karboksylowy, kwas 5(3',4'-dwuchlorofenyl)-furano-2-karboksylowy, kwas 5(4'-metylofenyl)-furano-2-karboksylowy, kwas 5(4'-etylofenyl)-furano-2-karboksylowy, kwas 5(4'-metoksyfenyl)-furano-2-karboksylowy, kwas 5(4'-acetoksyfenyl)-furano-2-karboksylowy, kwas 5(4'-dwufenyl)-furano-2-karboksylowy, kwas 5(3'-cyjanofenyl)-furano-2-karboksylowy, kwas 5(4'-cyjanofenyl)-furano-2-karboksylowy, kwas 5(4'-metylosulfonofenyl)-furano-2-karboksylowy i kwas 5(4'-acetaminofenyl)-furano-2-karboksylowy. Kwasy 5-arylo-furano-2-karboksylowe można otrzymać przez reakcję dwuazowanej aryloaminy z kwasami furano-2-karboksylowymi w obecności chlorku miedziowego (II).

Jako związki o wzorze 4 można wymienić np.: 2-amino-dwufenyloaminę, 3-chloro-2-amino-dwufenyloaminę, 4-chloro-2-amino-dwufenyloaminę, 5-chloro-2-amino-dwufenyloaminę, 5-fluoro-2-amino-dwufenyloaminę, 3'-chloro-2-amino-dwufenyloaminę, 4'-chloro-2-amino-dwufenyloaminę, 4'-bromo-2-amino-dwufenyloaminę, 4,3'-dwuchloro-2-amino-dwufenyloaminę, 4,4'-dwuchloro-2-amino-dwufenyloaminę, 4,5'-dwuchloro-2-amino-dwufenyloaminę, 4-metylo-2-amino-dwufenyloaminę, 5-chloro-3'-metylo-2-amino-dwufenyloaminę, 4-metoksy-2-amino-dwufenyloaminę, 4'-metoksy-2-amino-dwufenyloaminę, 4'-II-rzęd. butoksy-2-amino-dwufenyloaminę, 4-cyano-2-amino-dwufenyloaminę, 4-cyano-4-metylo-2-amino-dwufenyloaminę, 4-cyano-4'-chloro-2-amino-dwufenyloaminę, 4-cyano-2-amino-dwufenyloaminę i 4-trójfluorometylo-sulfonylo-2-amino-dwufenyloaminę.

Związki o wzorze 4 otrzymuje się w znany sposób przez reakcję ewentualnie podstawionego 2-nitro-chloro-benzenu z ewentualnie podstawioną aniliną i następną redukcją grupy nitrowej.

Inny sposób wytwarzania związków benzimidazolu o wzorze 1 polega na tym, że furano-2-aldehyd podstawiony w położeniu 5 ewentualnie podstawioną resztą arylową, kondensuje się ze zwią-

kiem o wzorze 4 do azometyny o wzorze 5, w którym A, Ar i Ar' mają wyżej podane znaczenie i którą przeprowadza następnie w związek o wzorze 1.

Jako furano-2-aldehydy można przykładowo wymienić: 5-fenyl-furano-2-aldehyd, 5(4'-chlorofenyl)-furano-2-aldehyd, 5(4'-bromofenyl)-furano-2-aldehyd, 5(2',4'-dwuchlorofenyl)-furano-2-aldehyd, 5(3',4'-dwuchlorofenyl)-furano-2-aldehyd, 5(4'-metylofenyl)-furano-2-aldehyd, 5(4'-etylofenyl)-furano-2-aldehyd, 5(4'-metoksyfenyl)-furano-2-aldehyd, 5(4'-acetoksyfenyl)-furano-2-aldehyd, 5(4'-dwufenyl)-furano-2-aldehyd, 5(3'-cyjanofenyl)-furano-2-aldehyd, 5(4'-cyjanofenyl)-furano-2-aldehyd, 5(4'-metylosulfonofenyl)-furano-2-aldehyd, 5-(karboksyfenyl)-furano-2-aldehyd, 5(4'-karbometoksyfenyl)-furano-2-aldehyd, 5(4'-karboetoksyfenyl)-furano-2-aldehyd, 5(4'-karbamoilofenyl)-furano-2-aldehyd, 5(4'-acetaminofenyl)-furano-2-aldehyd i 5(4'-aminosulfonofenyl)-furano-2-aldehyd.

5-arylofurano-2-aldehydy można wytworzyć przez reakcję dwuazowanych aryloamin z furano-2-aldehydem w obecności chlorku miedziowego (II). Alkoksyfenylofurano-2-aldehyd i acyloaminofenyl-furano-2-aldehyd można wytworzyć w znany sposób z odpowiednich nitrozwiązków.

Jako związki o wzorze 4 wchodzi w rachubę związki wymienione powyżej jako nadające się do reakcji z kwasami 5-arylo-furano-2-karboksylowymi, dalej związki, jak kwas 2-amino-dwufenylo-amino-4-karboksylowy, ester etylowy kwasu 2-amino-dwufenyloamino-karboksylowego lub ester etylowy kwasu 4'-metylo-2-amino-dwufenyloamino-4-karboksylowego.

Kondensację 5-arylo-furano-2-aldehydu ze związkami o wzorze 4 do azometyn o wzorze 5 prowadzi się w temperaturze między 15 i 200°C korzystnie w 20–80°C; na ogół korzystnie jest prowadzić kondensację w rozpuszczalniku lub rozcieńczalniku, jak metanol, etanol, aceton, acetonitryl, kwas octowy lodowaty, octan etylu, dioksan, czterowodorofuran, dwumetyloformamid, benzen, toluen, ksylen, chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen, chloroform lub czterochlorek węgla.

Przeprowadzenie azometyn o wzorze 5 do odpowiednich związków benzimidazolu o wzorze 1 przebiega według znanych metod za pomocą środków działających utleniająco, jak np. tlen, dwutlenek manganu, octan miedzi (II), cztero-octan ołowiu, podchloryn sodowy, chloranil lub nitrobenzen, ewentualnie w rozpuszczalnikach obojętnych względem zastosowanych środków utleniających, jak metanol, etanol, aceton, kwas octowy lodowaty, dwuoksan, czterowodorofuran, dwumetyloformamid, benzen, toluen, ksylen, chlorobenzen, o-dwuchlorobenzen, chloroform, czterochlorek węgla i pirydyna.

Związki o wzorze 2 otrzymuje się przez traktowanie związków o wzorze 1 środkami powodującymi czwartorzędowanie, np. siarczanem metylu, siarczanem etylu, jodkiem metylu, chlorkiem etylu, bromkiem butylu, bromkiem allilu, chlorkiem benzylu, chlorkiem 4-metoksybenzylu, chlorkiem 4-chlorobenzylu, estrem metylowym kwasu p-to-

luenosulfonowego i estrem etylowym kwasu p-to-luenosulfonowego, korzystnie w obecności obojętnych organicznych rozpuszczalników, jak octan etylu, aceton, dioksan, czterowodorofuran, chloroform, chlorobenzen i toluen, najkorzystniej w temperaturze między 35—120°C.

Związki o wzorze 1 lub 2 można również wytworzyć z 5-arylo-furano-2-aldehydów i właściwych związków o wzorze 4, jeśli jeden lub obydwu składniki zawierają grupę nitrową, o ile w otrzymanych związkach benzimidazolu lub w ich produktach czwartorzędowania grupy nitrowe zredukują się do grup aminowych, po czym korzystnie jest grupy aminowe zacylować lub przeprowadzić w heterocykliczny pierścień o wzorze -NZ.

Jako 5-arylo-furano-2-aldehydy zawierające grupy nitrowe i jako związki 2-aminodwufenyloowe zawierające grupy nitrowe stosuje się np. 5(4'-nitrofenylo)-furano-2-aldehyd, 4'-nitro-2-amino-dwufenyloaminę, 4'-nitro-2-aminodwufenyloaminę, 4-nitro-3'-metylo-2-amino-dwufenyloaminę, 4-nitro-4'-metylo-2-amino-dwufenyloaminę, 4-nitro-3'-chloro-2-amino-dwufenyloaminę i 4-nitro-4'-chloro-2-amino-dwufenyloaminę.

Optyczne środki rozjaśniające stosuje się zgodnie z wynalazkiem w znany sposób, np. w postaci roztworów w wodzie lub w organicznych rozpuszczalnikach lub w postaci wodnych dyspersji, przy czym jako środki dyspergujące stosuje się produkty kondensacji kwasów naftalenosulfonowych z formaldehydem, etery poliglikolowe alkoholi tłuszczowych, aminy tłuszczowe lub alkiłowane fenole i celulozowe ługi sulfilowe.

Środki rozjaśniające można stosować razem ze środkami apreterskimi, można je również wprowadzać do kąpieli stosowanych w celu uzyskania odporności tkanin na mięcie. Można je też dodawać do mas przędnych lub masy do odlewania służących do wytwarzania sztucznych włókien, nici, folii innych wyrobów.

Środki rozjaśniające stosowane według wynalazku są bardzo wydajne, poza tym są one odporne na światło i odporne na działanie kąpieli blejących, zawierających chlor. Proponowane dotychczas jako środki rozjaśniające związki benzimidazolowe nie posiadają tych korzystnych właściwości w tak dużym stopniu.

Podane w następujących przykładach części są częściami wagowymi.

Przykład I. Włókna z octanu celulozy umieszcza się, a następnie porusza w kąpieli wodnej o temperaturze 70°C (krotność kąpieli 1:30), zawierającej w 1 litrze 1 g handlowego sulfonianu parafiny i jako środek rozjaśniający 0,1 g 2(1'-fenylo-benzimidazolilo-2')-5(4'-karboetoksyfenylo)-furan o wzorze 6. Następnie włókna celulozowoocetanowe płucze się i suszy. W ten sposób uzyskuje się bardzo dobre rozjaśnienie.

Środek rozjaśniający wytwarza się w następujący sposób:

24,4 części 5(4'-karboetoksyfenylo)-furano-2-aldehydu (temperatura topnienia 113—115°C) i 18,4 części 2-aminodwufenyloaminy w 100 częściach objętościowych alkoholu ogrzewa się do wrzenia 15 minut pod chłodnicą zwrotną. Następnie doda-

je się 70 części objętościowych nitrobenzenu. Po czym alkohol oddestylowuje się i temperaturę podwyższa się do temperatury wrzenia nitrobenzenu. Mieszaninę utrzymuje się w ciągu 4 minut w tej temperaturze, przy czym oddestylowuje się 5—10 części objętościowych cieczy. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej dodaje się 50 części objętościowych octanu etylu. Mieszaninę podczas mieszania nasycza się suchym chlorowodorem. Utworzony krystaliczny osad odfiltrowuje się, przemywa octanem etylu, suszy w temperaturze 60°C pod próżnią. Otrzymany chlorowodorek (36 części), o temperaturze topnienia 234—236°C, zawieszają w 150 częściach wody, zadaje w czasie mieszania 50 częściami objętościowymi 10%owego roztworu amoniaku i miesza jeszcze 30 minut. Krystaliczny osad odfiltrowuje się i przemywa wodą. Po silnym odprasowaniu krystaliczny produkt przekształca się z mieszaniny dwumetyloformamidu i alkoholu (2:1), przemywa metanolem i suszy w próżni w temperaturze 60°C. Otrzymuje się 23 części, 2(1'-fenylo-benzimidazolilo-2')-5(4'-karboetoksyfenylo)-furanu o temperaturze topnienia 148—149°C.

Również bardzo dobre rozjaśnienie osiąga się, jeśli zamiast wyżej wymienionego środka rozjaśniającego stosuje się 2(1'-fenylo-benzimidazolilo-2')-5(4'-metylosulfonylo)-furanu o wzorze 7 i o temperaturze topnienia 229—230°C, który otrzymuje się w analogiczny sposób z 5(4'-metylosulfonylo)-furano-2-aldehydu (temperatura topnienia 143—145°C) i 2-amino-dwufenyloaminy.

Przykład II. Włókna poliestrowe wytworzone z kwasu tereftalowego i glikolu umieszcza się w kąpieli wodnej (krotność kąpieli 1:40) zawierającej w jednym litrze 1 g siarczanu sodowego kwasu olejowego i 0,075 g 2(1'-fenylobenzimidazolilo-2')-5(4'-karboetoksyfenylo)-furanu o wzorze 8 jako środka rozjaśniającego. Kapiel ogrzewa się w naczyniu zamkniętym w ciągu 30 minut w temperaturze 120°C. Po wypłukaniu i wysuszeniu włókna poliestrowe wykazują bardzo dobre rozjaśnienie.

Środek rozjaśniający wytwarza się w następujący sposób: 23 części 5(4'-karboetoksyfenylo)-furano-2-aldehydu (temperatura topnienia 148—150°C) poddaje się reakcji z 18,4 częściami 2-aminodwufenyloaminy w sposób podany w przykładzie I dla 5(4'-karboetoksyfenylo)-furano-2-aldehydu; po przekształceniu z mieszaniny dwufenyloformamidu i alkoholu utrzymuje się 22 części 2(1'-fenylo-benzimidazolilo-2')-5(4'-karboetoksyfenylo)-furanu o temperaturze topnienia 188—189°C.

Równie dobre rozjaśnienie osiąga się, jeśli zamiast wyżej wymienionego środka rozjaśniającego stosuje się środek rozjaśniający wymieniony w przykładzie I.

Przykład III. Włókna z trójocetanu celulozy umieszcza się w kąpieli wodnej (krotność kąpieli 1:30) zawierającej w jednym litrze 1 g siarczanu sodowego kwasu olejowego i jako środek rozjaśniający 0,1 g 2(1'-fenylobenzimidazolilo-2')-5(4'-metylosulfonylofenylo)-furanu, którego wytwarzanie podano w przykładzie I. Kapiel w ciągu 40 mi-

nut ogrzewa się do 90–95°C. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się włókna dobrze rozjaśnione.

Przykład IV. Włókna poliamidowe z ε-kaprolaktamu umieszcza się, a następnie porusza się w ciągu 30 minut w temperaturze 60°C w kąpeli wodnej, która w 1 litrze zawiera 1 g siarczanu sodowego kwasu olejowego i jako środek rozjaśniający 0,133 g 2(1'-fenylo-benzimidazolilo-/2')-5(4'-acetoaminofenylo)-furanu o wzorze 9. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się dobrze rozjaśnione włókna poliamidowe.

Zastosowany środek rozjaśniający wytwarza się w następujący sposób:

21,7 części 5(4'-nitrofenylo)-furanu-2-aldehydu (temperatura topnienia 203–208°C) i 18,4 części 2-aminodwufenyloaminy w 80 częściach objętościowych alkoholu ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 15 minut. Następnie mieszaninę pozostawia do ostygnięcia. Utworzony osad odsącza się, przemycza wodą i suszy. Otrzymane 24 części azometyny (temperatura topnienia 209–211°C) ogrzewa się następnie do wrzenia w 70 częściach objętościowych nitrobenzenu w ciągu 3–5 minut, przy czym oddestylowuje się 10 części objętościowych cieczy. Powstały w czasie studzenia krystaliczny osad odfiltrowuje się i suszy. Otrzymuje się 16 części 2(1'-fenylobenzimidazolilo-/2')-5(4'-nitrofenylo)-furanu o temperaturze topnienia 218–219°C. 6 części tego związku w 30 częściach objętościowych lodowatego kwasu octowego i 20 części objętościowych bezwodnika kwasu octowego ogrzewa się do wrzenia podczas mieszania pod chłodnicą zwrotną i w ciągu 15 minut zadaje 10 częściami ferrum reductum. Następnie ogrzewa mieszaninę jeszcze w ciągu godziny do wrzenia, przy ciągłym mieszaniu, pod chłodnicą zwrotną, po czym odsącza na gorąco. Pozostałość dwukrotnie wygotowuje się z 25 częściami objętościowymi dwumetyloformamidu i odsącza na gorąco. Połączone przesącze miesza się 20 minut z 400 częściami wody; powstały osad odsącza się, przemycza wodą i suszy w próżni w 60°C. Otrzymuje się 5,8 części 2(1'-fenylo-benzimidazolilo-/2')-5(4'-acetoaminofenylo)-furanu, który po przekrystalizowaniu z alkoholu ma temperaturę topnienia 241–242°C.

Równie dobre rozjaśnienie otrzymuje się, jeśli zamiast wyżej wymienionego środka rozjaśniającego wprowadza się 2(1'-fenylo-benzimidazolilo-/2')-5(4'-metylosulfonylofenylo)-furan, którego sposób wytwarzania podano w przykładzie I.

Przykład V. Włókna poliakrylonitrylowe umieszcza się w kąpeli wodnej (krotność kąpeli 1:40) zawierającej w jednym litrze 1 g handlowego aktywnego na granicy faz sulfonianu parafinowego, 0,75 g kwasu mrówkowego i jako środek rozjaśniający 0,1 g 2(1'-fenylo-benzimidazolilo-/2')-5(4'-chlorofenylo)-furanu o wzorze 10. Kąpiel ogrzewa się w ciągu 20 minut do wrzenia i w tej temperaturze utrzymuje w ciągu 45 minut. Po czym włókna poliakrylonitrylowe płucze się i suszy. Otrzymuje się doskonale rozjaśnione włókna.

Środek rozjaśniający wytwarza się w następujący sposób:

112 części kwasu 5(4'-chlorofenylo)-furanu-2-karboksylowego (temperatura topnienia 199–201°C), 94 części 2-aminodwufenyloaminy i 3 części kwasu borowego ogrzewa się w słabym strumieniu azotu w czasie mieszania początkowo do 200°C i temperaturę, podczas stałego mieszania w strumieniu azotu, podwyższa się w ciągu 20 minut do 250°C. Mieszaninę reakcyjną przy częściowym oddestylowaniu wody miesza się w tej temperaturze jeszcze 1 godzinę, na koniec mieszając chłodzi do temperatury 170°C i dodaje 50 części objętościowych dwumetyloformamidu. W temperaturze 90°C dodaje się jeszcze 250 części objętościowych metanolu. Po kilkugodzinnym mieszanii początkowo w temperaturze pokojowej, następnie w kąpeli lodowej, powstały krystaliczny osad odfiltrowuje się, przemycza zimnym metanolem i suszy w próżni w temperaturze 80°C. Otrzymuje się 88 części 2(1'-fenylobenzimidazolilo-/2')-5(4'-chlorofenylo)-furanu, który po przekrystalizowaniu z mieszaniny dwumetyloformamidu i alkoholu ma temperaturę topnienia 159–161°C.

Przykład VI. Włókna poliakrylonitrylowe wprowadza się do wodnej kąpeli (krotność kąpeli 1:40), która w 1 litrze zawiera 1 g handlowego aktywnego na granicy faz eteru olejopoliglikolowego, 1 g kwasu szczawiowego, 1 g chlorynu sodowego jak również 0,1 g środka rozjaśniającego opisanego w przykładzie V. Kąpiel ogrzewa się do wrzenia w ciągu 20 minut i utrzymuje 1 godzinę w tej temperaturze. Na koniec włókna poliakrylonitrylowe płucze się i suszy. Uzyskuje się doskonale rozjaśnione włókna.

Podobne efekty rozjaśniające osiąga się, jeśli zamiast środka rozjaśniającego opisanego w przykładzie V stosuje się jeden z następujących związków: a-(2)1'-fenylo-benzimidazolilo-(2') (-5)4'-karboetoksyfenylo)-furan o temperaturze topnienia 148–149°C, b-(2)1'-fenylo-benzimidazolilo-(2') (-5)4'-metylosulfonylofenylo)-furan o temperaturze topnienia 229–230°C, c-(2)1'-fenylo-benzimidazolilo-(2') (-5)4'-karbometoksyfenylo)-furan o temperaturze topnienia 188–189°C, d-(2)1'-fenylo-benzimidazolilo-(2') (-5)3', 4'-dwuchlorofenylo)-furan o wzorze 11 o temperaturze topnienia 144–146°C, e-(2)1'-fenylo-benzimidazolilo-(2') (-5)4'-cyjanofenylo)-furan o temperaturze topnienia 205–206°C.

Wytwarzanie podanych powyżej związków a, b, c jest opisane w przykładzie I lub II; związek d otrzymano w analogiczny sposób jak wymieniony w przykładzie V środek rozjaśniający z kwasu 5(3', 4'-dwuchlorofenylo)-furanu-2-karboksylowego i 2-aminodwufenyloaminy, a związek e wytwarza się w analogiczny sposób, jak wymieniony w przykładzie I środek rozjaśniający z 5(4'-cyjanofenylo)-furanu-2-aldehydu i 2-aminodwufenyloaminy.

Przykład VII. Włókna poliakrylonitrylowe umieszcza się w wodnej kąpeli (krotność kąpeli 1:40) zawierającej w 1 litrze 1 g kwasu szczawiowego, 1 g chlorynu sodowego i jako środek rozjaśniający 0,075 g 5/2', 4'-dwuchlorofenylo/-furanu-2- (3'-metylo-1'-fenylo-benzimidazoliumo-2')/-metosiarczaniu. Kąpiel w ciągu 20 minut ogrzewa się do wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 45 minut. Na koniec włókna poliakrylo-

nitrylowe płucze się i suszy. Uzyskuje się w ten sposób doskonale rozjaśnione włókna.

Zastosowany środek rozjaśniający wytwarza się w następujący sposób:

96,5 części 5(2', 4'-dwuchlorofenylo)-furan-2-aldehydu (temperatura topnienia 162—163°C) i 73,5 części 2-amino-dwufenyloaminy w 200 częściach objętościowych alkoholu ogrzewano do wrzenia w ciągu 20 minut pod chłodnicą zwrotną. Następnie dodaje się 130 części objętościowych nitrobenzenu, po czym oddestylowuje się alkohol i temperaturę podwyższa do temperatury wrzenia nitrobenzenu. Mieszaninę utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu 3—4 minut, przy czym oddestylowuje się około 10 części objętościowych cieczy. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej dodaje się 50 części objętościowych octanu etylu i mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze 10 godzin w temperaturze pokojowej. Powstały osad odsącza się, przemywa octanem etylu i suszy w próżni w 60°C. Otrzymuje się 76 części 2(1'-fenylo-benzimidazolilo-/2') (-5) 2', 4'-dwuchlorofenylo/-furanu (temperatura topnienia 162—164°C) po przekrystalizowaniu z alkoholu, a następnie z toluenu. 8 części tego związku rozpuszcza się w 50 częściach objętościowych chlorobenzenu w temperaturze 55°C i wkrapla 4 części objętościowo siarczanu dwumetylowego. Mieszaninę miesza się jeszcze 45 minut w 60°C i następnie chłodzi. Powstały krystaliczny osad odsącza się, przemywa octanem etylowym i suszy w próżni w temperaturze 60°C. Otrzymuje się 10,6 części środka rozjaśniającego (po przekrystalizowaniu z wody o temperaturze topnienia 206—208°C).

Doskonałe rozjaśnienie osiąga się także jeśli zamiast zastosowanego środka rozjaśniającego stosuje się jeden z następujących związków: a) -5/4'-chlorofenylo/-furanu- 2/3' -metylo-1'-fenylo-benzimidazolium-/2'//-metosiaraczan o wzorze 12 (temperatura topnienia 233—235°C), b) -/3', 4'-dwuchlorofenylo/-furanu -2/3' -metylo-1'-fenylo-benzimidazolium-/2'//-metosiaraczan o wzorze 13 (temperatura topnienia 225—228°C), c) -5/2', -4'-dwuchlorofenylo/-furanu -2/3'-metylo-1'-/4"-metylofenylo/-benzimidazolium-/2'//-metosiaraczan o wzorze 14 (temperatura topnienia 198—200°C), d) -5/2', 4'-dwuchlorofenylo/-furanu -2/3' -metylo-1'-/4"-chlorofenylo/-benzimidazolium-/2'//-metosiaraczan o wzorze 15 (temperatura topnienia 183—185°C), e) -5/2', 4'-dwuchlorofenylo/-furanu -2/3' -metylo-1'-fenylo-/5'-chlorobenzimidazolium-/2'//-metosiaraczan o wzorze 16 (temperatura topnienia 247—249°C), f) -5/4'-chlorofenylo/-furanu -2/3' -etylo-1'-fenylo-benzimidazolium-/2'//-tozylan o wzorze 17 (temperatura topnienia 197—198°C), g) -chlorek 5/4'-chlorofenylo/-furanu -2/3' -/4"-cyjanobenzylu/-1'-fenylo-benzimidazolium-/2'// o wzorze 18 (temperatura topnienia 237—239°C), h) -chlorek 5/4'-chlorofenylo/-furanu -2/3' -/4"-chlorobenzylu/-1'-fenylo-benzimidazolium-/2'// o temperaturze topnienia 221—223°C.

Czwartorzędowe związki a i b wytwarza się przez metylowanie w chlorobenzenie w temperaturze 60°C odpowiednich związków benzimidazolu, wymienionych w przykładach V i VI, za pomocą siarczanu dwumetylowego. Związek c wytwarza

się w następujący sposób: 24 części 5/2', 4'-dwuchlorofenylo/-furan-2-aldehydu (temperatura topnienia 162—164°C) wraz z 20 częściami 4'-metylo-2-aminodwufenyloaminy w 170 częściach objętościowych czterowodorofuranu ogrzewa się do wrzenia 20 minut pod chłodnicą zwrotną. Następnie dodaje się 50 części objętościowych nitrobenzenu, po czym oddestylowuje się czterowodorofuran i temperaturę roztworu podwyższa do temperatury wrzenia nitrobenzenu. Mieszaninę utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu 4 minut. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej dodaje się 30 części objętościowych benzenu i mieszaninę miesza 5 godzin w temperaturze pokojowej. Powstały osad odsącza się, przemywa benzenem i na koniec przekrystalizowuje z gorącego toluenu. Otrzymuje się 17 części 2/1'-/4"-metylofenylo/-benzimidazolilo-/2'//-5/2', 4'-dwuchlorofenylo/-furanu o temperaturze topnienia 194—195°C. 10 części tego związku w 50 częściach objętościowych chlorobenzenu w temperaturze 55°C podczas mieszania zadaje się 4,5 częściami objętościowymi siarczanu dwumetylowego, miesza 2 godziny w temperaturze 60°C i następnie chłodzi. Powstały krystaliczny osad odsącza się, przemywa octanem etylowym i suszy w 80°C w próżni. Wydajność: 11,5 części. Związek d wytwarza się przez przeprowadzenie 2/1'-4"-chlorofenylo/-benzimidazolilo-/2'//-5/2', 4'-dwuchlorofenylo/-furanu (temperatura topnienia 216—218°C), który otrzymano z 5/2', 4'-dwuchlorofenylo/-furan-2-aldehydu i 4'-chloro-2-amino-dwufenyloaminy, w związek czwartorzędowy za pomocą siarczanu dwumetylowego w chlorobenzenie w temperaturze 60°C. Związek e wytwarza się przez przeprowadzenie 2/1'-fenylo-5'-chlorobenzimidazolilo-/2'//-5/2', 4'-dwuchlorofenylo/-furanu (temperatura topnienia 183—185°C) otrzymanego z 5/2', 4'-dwuchlorofenylo/-furan-2-aldehydu i 4-chloro-2'-amino-dwufenyloaminy w związek czwartorzędowy za pomocą siarczanu dwumetylowego w chlorobenzenie w temperaturze 60°C. Związek f wytwarza się w następujący sposób: 3,7 części środka rozjaśniającego wymienionego w przykładzie V z 4 częściami estru etylowego kwasu 4-toluenosulfonowego w 10 częściach objętościowych chlorobenzenu miesza się 10 godzin w 90°C i następnie stopniowo chłodzi się. Powstały krystaliczny osad odsącza się, przemywa octanem etylowym i suszy w próżni w temperaturze 60°C. Wydajność: 5,5 części. Czwartorzędowe związki g i h wytwarza się w następujący sposób: 3,7 części środka rozjaśniającego wymienionego w przykładzie V z 2 częściami chlorku 4-cyjanobenzylowego lub z 2 częściami chlorku 4-chlorobenzylowego w 10 częściach objętościowych chlorobenzenu podczas mieszania ogrzewa się w temperaturze 130°C w ciągu 15 godzin, następnie chłodzi się i miesza z 10 częściami objętościowymi octanu etylowego. Powstały krystaliczny osad odsącza się, przemywa octanem etylowym i suszy w próżni w temperaturze 60°C. Wydajność: każdorazowo 2 części.

Przykład VIII. 65 części polichlorku winylowego w postaci proszku, wytworzonego przez polimeryzację emulsyjną, 35 części handlowego ftalanu oktylu jako zmiekczacza, 2 części handlowego dwu-

laurynianiu cynowego jako stabilizatora i 0,1 części wymienionego w przykładzie VII 5/4'-chlorofenylo/-furano -2/3' -metylo-1'-fenylo-benzimidazolium-2'//-metosiarczanu miesza się na ciasto, po czym na trójwalcowym kalandrze w temperaturze 160—170°C walcuje na folię. Uzyskuje się folię doskonale rozjaśnioną.

Podobne rozjaśnienia osiąga się, jeśli zastosowany środek rozjaśniający zastąpi się jednym z wymienionych poniżej czwartorzędowych związków:

a) -5/2', 4'-dwuchlorofenylo/-furano-2/3'-metylo-1'-fenylobenzimidazolium-2'//-metosiarczan o wzorze 19 (temperatura topnienia 206—208°C), b) -5/3', 4'-dwuchlorofenylo/-furano -2/3' -metylo-1'-fenylobenzimidazolium-2'//-metosiarczan (temperatura topnienia 225—228°C), c) -bromek 5/2', 4'-dwuchlorofenylo/-furano -2/3' -butylo-1'-fenylo-benzimidazolium-2'// o wzorze 20 (temperatura topnienia 270—272°C).

Wytwarzanie czwartorzędowych związków a i b jak w przykładzie VII, związek c wytwarza się w następujący sposób: 30 części 2/1'-fenylo-benzimidazolilo-2'//-5/2', 4'-dwuchlorofenylo-furanu, którego wytwarzanie podane jest w przykładzie VII, ogrzewa się z 12 częściami bromku n-butylu w 80 częściach objętościowych chlorobenzenu w zamkniętym naczyniu w ciągu 8 godzin w temperaturze 180°C i następnie chłodzi się. Powstały krystaliczny osad odsącza się, przemywa octanem etylowym i suszy w próżni w 60°C. Wydajność: 18 części.

Przykład IX. Tkaninę wełnianą umieszcza się i porusza w ciągu 30 minut w temperaturze 60°C w kąpieli wodnej (krotność kąpieli 1:40), zawierającej w 1 litrze 0,75 g kwasu mrówkowego i 0,13 g opisanego poniżej środka rozjaśniającego.

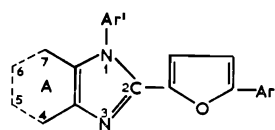
Na koniec tkaninę płucze się i suszy. Uzyskuje się tkaninę doskonale rozjaśnioną.

Zastosowany środek rozjaśniający wytwarza się w następujący sposób: 8 części 2/1'-fenylo-benzimidazolilo-2'//-5/4'-chlorofenylo/-furanu, którego wytwarzanie opisane jest w przykładzie V, wprowadza się podczas studzenia i mieszania do 50 części monohydratu kwasu siarkowego. Następnie mieszaninę miesza się w ciągu godziny w temperaturze pokojowej, po tym podczas mieszania wkrapla się 8 części oleum (zawartość 65% SO₃), miesza jeszcze 3 godziny w temperaturze pokojowej i na koniec wylewa do 300 części lodu. Po tym mieszaninę reakcyjną zobojętnia się ługiem sodowym.

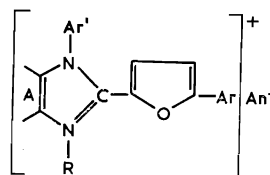
Przy wysoleniu solą kuchenną wydziela się środek rozjaśniający o wzorze 21 w postaci bezbarwnego krystalicznego osadu. Osad odsącza się, przemywa rozcieńczonym roztworem soli kuchennej i suszy w próżni w temperaturze 60°C.

Zastrzeżenie patentowe

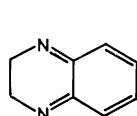
Sposób podnoszenia stopnia bieli włókien naturalnych i wyrobów z tworzyw sztucznych, **znamienny tym**, że traktuje się je fluoryzującymi, praktycznie bezbarwnymi związkami benzimidazolu o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza resztę członu pierścienia skondensowanego z pierścieniem heterocyklicznym, Ar i Ar' oznaczają reszty aromatyczne, lub produktami ich czwartorzędowania o wzorze 2, w którym A, Ar i Ar' mają wyżej podane znaczenia, R oznacza ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy, alkenylowy, cykloalkilowy lub aryloalkilowy, a An — oznacza anion.



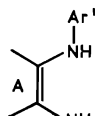
WZÓR 1



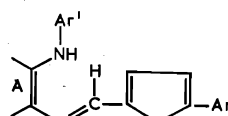
WZÓR 2



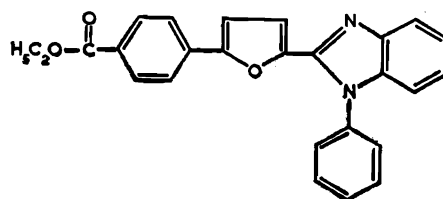
WZÓR 3



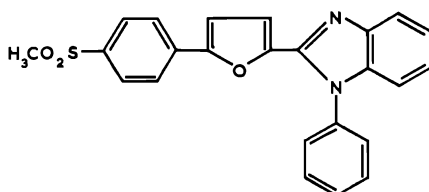
WZÓR 4



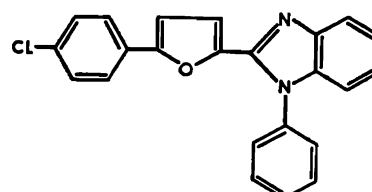
WZÓR 5



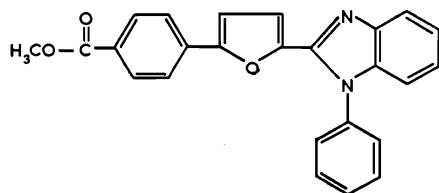
WZÓR 6



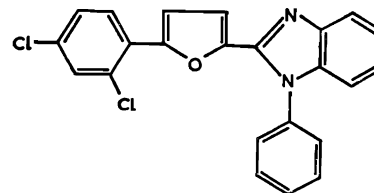
WZÓR 7



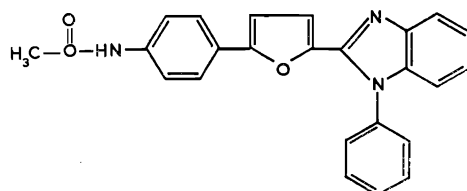
WZÓR 10



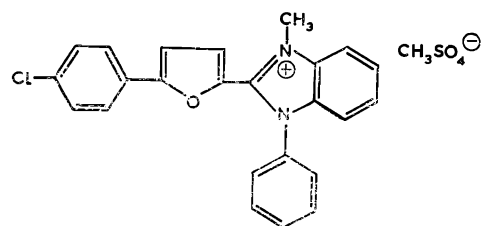
WZÓR 8



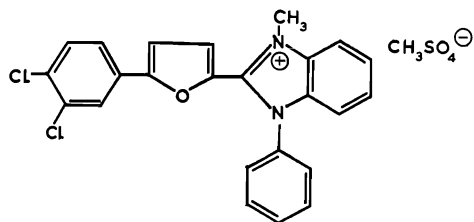
WZÓR 11



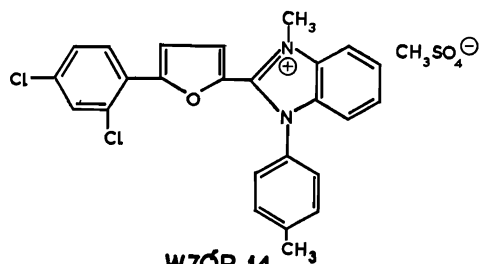
WZÓR 9



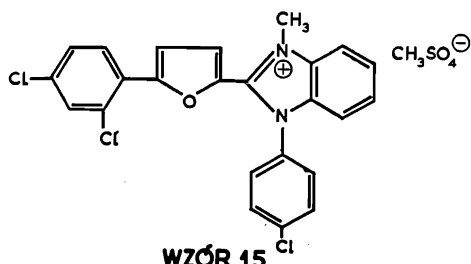
WZÓR 12



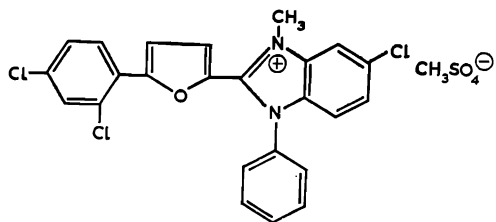
WZÓR 13



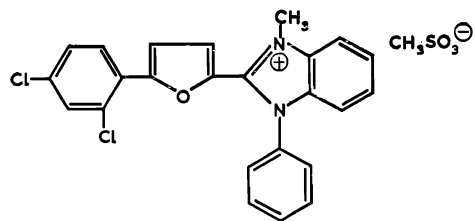
WZÓR 14



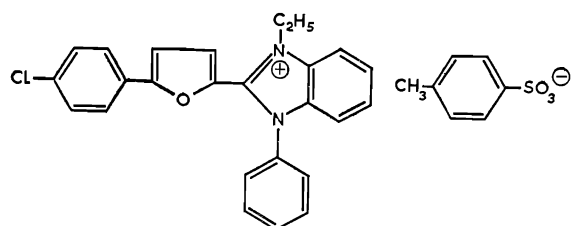
WZÓR 15



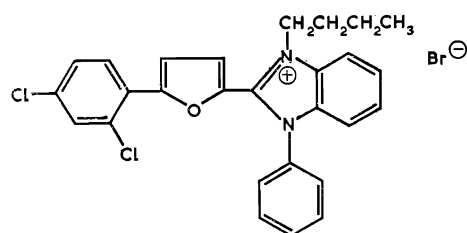
WZÓR 16



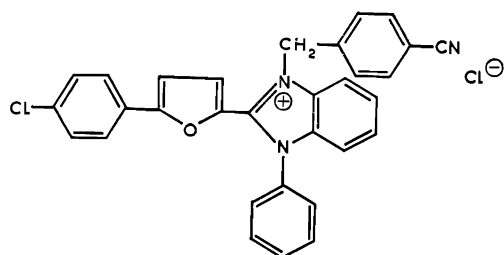
WZÓR 19



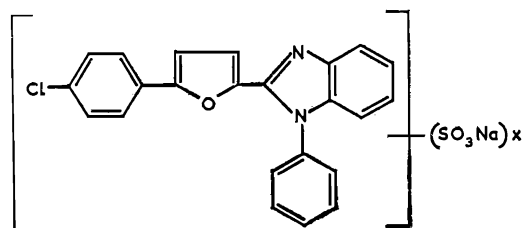
WZÓR 17



WZÓR 20



WZÓR 18



WZÓR 21