

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

61710

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 p, 10/05

Zgłoszono: 18.XII.1967 (P 124 150)

Pierwszeństwo:

MKP C 07 d, 55/12

Opublikowano: 5.I.1971

UKD

Współtwórcy wynalazku: Marian Bałtorowicz, Jerzy Rzeszowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania środków optycznie rozjaśniających do włókien celulozowych, poliamidowych i papieru

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środków optycznie rozjaśniających do włókien celulozowych, poliamidowych i papieru o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym X oznacza resztę mono- lub dwuetanoloaminy względnie resztę alkoholu jedno- lub dwuwodorotlenowego.

Według sposobu znanego z opisu patentowego NRD nr 55668 rozjaśniacze te można otrzymać działając na nadmiar chlorku cyjanuru solą sodową kwasu p-aminobenzoowego w temperaturze 0—5°C, a następnie traktując otrzymany produkt pośredni, po uprzednim oddzieleniu nadmiaru chlorku cyjanuru, roztworem soli dwusodowej kwasu 4,4'-dwuaminostylbenodwusulfonowego-2,2' w temperaturze 35°C przy pH = 7, a następnie mono- lub dwuetanoloaminą w temperaturze wrzenia. Sposób ten ma tę istotną wadę, że kondensację chlorku cyjanuru z solą sodową kwasu p-aminobenzoowego prowadzi się przy zbyt wysokiej wartości pH, co sprzyja łatwemu zmydłaniu się pierwszego, silnie aktywnego chloru w tróichloro-sym-triazynie, a tym samym wpływa na obniżenie czystości i wydajności gotowego produktu.

W przypadku środków optycznie rozjaśniających szczególne znaczenie ma czystość gotowego produktu, bowiem wszelkie zanieczyszczenia mogą wywoływać efekt przeciwny do efektu oczekiwanego od rozjaśniania, a tym samym niwelować jego działanie.

Warunki opisanego wyżej procesu można by poprawić przez obniżenie wartości pH w czasie kondensacji chlorku cyjanuru z kwasem p-aminobenzoowym. Jest

2

to jednak niemożliwe, gdyż przy wartościach pH niższych od 7 sól sodowa tego kwasu przechodzi w wolny kwas, który jest trudno rozpuszczalny w wodzie a tym samym jako ciało stałe bardzo trudno reaguje z chlo-
kiem cyjanuru występującym w środowisku reakcji rów-
nież jako ciało stałe.

Stwierdzono, że niedogodności tych można uniknąć zmieniając kolejność poszczególnych stadiów procesu. Sposobem według wynalazku chlorek cyjanuru kondensuje się z solą dwusodową kwasu 4,4'-dwuaminostylbenodwusulfonowego-2,2' zachowując pH w granicach 3,5—5,0, przy czym otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie produkt pośredni, który łatwo reaguje z kwasem p-aminobenzoowym przy wartości pH = 5,5—7,0 w temperaturze 15—65°C. Najkorzystniejsze warunki dla tej reakcji osiąga się jednak przy temperaturze 25—50°C i wartości pH = 6,3—6,9.

Kwas p-aminobenzoowy można stosować zarówno w postaci soli sodowej jak i w postaci wolnego kwasu, który przechodzi w sól sodową w czasie zobojętniania mieszaniny reakcyjnej węglanem sodowym do wspomnianej wyżej wartości pH = 6,3—6,9.

Otrzymany w ten sposób półprodukt, który nie zawiera zmydlonych chlorów przy pierścieniu sym-triazyny, poddaje się reakcji w znany sposób z monoetanoloaminą, dwuetanoloaminą lub alkoholami jedno- lub dwuwodorotlenowymi takimi jak: metanol, etanol, propanol, butanol, glikol etylenowy, glikol propylenowy.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku odznaczają się wysoką czystością i dają doskonałe efekty

rozjaśnień na włóknach celulozowych, poliamidowych lub papierze.

Przykład I. Do zawiesiny 0,1 mola chlorku cyjanuru w 400 ml lodu z wodą, do której dodano 0,2 g niejonowego środka powierzchniowo-czynnego np. olbrotolu 18, wkrapla się roztwór 0,05 mola soli dwusodowej kwasu 4,4'-dwuaminostylbenodwusulfonowego-2,2' rozpuszczonej w 200 ml wody i miesza do zakończenia reakcji utrzymując temperaturę 3—5°C i pH = 3,5—5,0 za pomocą roztworu węgla sodowego. Następnie do otrzymanej mieszaniny reakcyjnej wprowadza się 0,1 mola kwasu p-aminobenzoesowego, podnosi temperaturę do około 45°, doprowadza pH do wartości 6,5—6,7 roztworem węgla sodowego zobojętniając jednocześnie zarówno wydzielający się w reakcji chlorowódor jak i grupy karboksylowe kwasu p-aminobenzoesowego i miesza w tych warunkach do zakończenia procesu. Po zakończeniu reakcji do otrzymanej mieszaniny dodaje się 0,3 mola monoetanoloaminy, ogrzewa do temperatury 95°C i miesza w tych warunkach w ciągu 3 godzin. Rozjaśniacz wydziela się z otrzymanego roztworu przez odparowanie wody w suszarni rozpyłowej lub przez wysolenie chlorkiem sodowym.

Przykład II. Do produktu pośredniego otrzymanego z 0,1 mola chlorku cyjanuru i 0,05 mola soli dwusodowej kwasu 4,4'-dwuaminostylbenodwusulfonowego-2,2' w sposób opisany w przykładzie I wprowadza się roztwór 0,1 mola soli sodowej kwasu p-aminobenzoesowego w 200 ml wody (zobojętniony do pH = 6,5), podnosi temperaturę do około 35°C, doprowadza pH do wartości 6,6—6,7 roztworem węgla sodowego i miesza w tych warunkach do zakończenia procesu. Po zakończeniu reakcji do otrzymanej zawiesiny soli czterosodowej kwasu 4,4'-bis [4'-(1'''-amino-4'''-karboksyfenilo)-6'''-chloro-1'',3'',5'''-triazynylo-2'']- dwuaminostylbenodwusulfonowego-2,2' dodaje się 0,4 mola dwuetanoloaminy, ogrzewa do temperatury 95—100° i miesza w tych warunkach w ciągu 2 godzin. Rozjaśniacz wydziela się z otrzymanego roztworu przez odparowanie wody w suszarni rozpyłowej lub wysolenie chlorkiem sodowym.

Przykład III. Do produktu pośredniego otrzymanego z 0,1 mola chlorku cyjanuru i 0,05 mola soli sodowej kwasu 4,4'-dwuaminostylbenodwusulfonowego-2,2' w sposób opisany w przykładzie I wprowadza się roztwór 0,1 mola soli sodowej kwasu p-aminobenzoesowego w 200 ml wody (zobojętniony do pH = 6,4—6,8), podnosi temperaturę do 25°C, doprowadza pH do war-

tości 6,5—6,9 roztworem węgla sodowego i miesza w tych warunkach do zakończenia procesu. Po zakończeniu reakcji do otrzymanej zawiesiny dodaje się 180 g chlorku sodowego i sący. Uzyskaną pastę dwupodstawioną chloro-sym-triazyny przenosi się do 800 ml metanolu, dodaje 0,1 mola wodorotlenku sodowego, lub 0,1 mola sodu metalicznego lub 0,05 mola węgla sodowego ogrzewa do temperatury wrzenia i miesza w tych warunkach w ciągu 3 godzin. Po tym czasie odczyn mieszaniny alkalizuje się w miarę potrzeby węglanem lub wodorotlenkiem sodowym do pH 7,5—8,5, oddestylowuje około 500 ml metanolu, dodaje 800 ml wody i oddestylowuje jeszcze 150—200 ml metanolu. Rozjaśniacz wydziela się z mieszaniny przez wysolenie chlorkiem sodowym.

Przykład IV. Do 200 ml glikolu etylenowego dodaje się 0,1 mola wodorotlenku sodowego, a następnie pastę pochodnej chloro-sym-triazyny otrzymanej z 0,1 mola chlorku cyjanuru, 0,05 mola soli sodowej kwasu 4,4'-dwuaminostylbenodwusulfonowego-2,2' i 0,1 mola soli sodowej kwasu p-aminobenzoesowego w sposób opisany w przykładzie III. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do temperatury 100—105°C, miesza w tych warunkach w ciągu 2 godzin, a następnie ochładza do temperatury 20—25°C i rozcieńcza 800 ml wody. Rozjaśniacz wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej przez wysolenie chlorkiem sodowym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania środków optycznie rozjaśniających do włókien celulozowych, poliamidowych i papieru o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym X oznacza resztę monoetanoloaminy, dwuetanoloaminy lub resztę alkoholu jedno- lub dwuwodorotlenowego na drodze reakcji chlorku cyjanuru, kwasu 4,4'-dwuaminostylbenodwusulfonowego-2,2', kwasu p-aminobenzoesowego i mono- lub dwuetanoloaminy względnie alkoholu jedno- lub dwuwodorotlenowego **znamienny tym**, że produkt pośredni otrzymany z chlorku cyjanuru i kwasu 4,4'-dwuaminostylbenodwusulfonowego-2,2' kondensuje się z kwasem p-aminobenzoesowym lub jego solą sodową w temperaturze 25—50°C przy wartości pH = 5,5—7,0 najkorzystniej przy pH = 6,3—6,9, a otrzymany półprodukt kondensuje się dalej w zwykły sposób z monoetanoloaminą, dwuetanoloaminą lub alkoholem jedno- lub dwuwodorotlenowym.

