

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI
Institutul Politehnic " TRAIAN VUIA "
TIMIȘOARA.
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ.

Inginer Saidac Șerban

" AGENȚI DE ALBIRE OPTIC ACTIVA PE BAZA
DE STILBEN ȘI ACENAFTEN "

Teza de doctorat pentru obținerea titlului
de doctor inginer.

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC ,

CONFERENȚIAR DR. ING. **BIBLIOTECA**

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMIȘOARA

Volumul nr.	323	282
Exemplu	282	Lit. I

TIMIȘOARA 1977.

C U P R I N S U L

I.	CONSIDERAȚIUNI GENERALE	1
I.1.	Decolorarea și albirea de-a lungul secolelor	2
I.2.	Proprietăți și acțiuni ale înalbitorilor optici	4
I.3.	Domonii de aplicare ale agenților de albire optic activi	8
I.4.	Principalele grupe de albitori optici utilizați în practica industrială	10
I.5.	Scopul lucrării	13
II.	ALBITORI OPTICI DE TIP BISTRIAZINILAMINOSTILBEN-DISULFONIC	15
II.1.	Fotoizomeria albitorilor optici stilbenici	15
II.2.	Partea experimentală la sintetizarea albitorilor bistriazinilaminostilbenici	25
II.2.1.	Obținerea acidului p-nitrotoluen-o-sulfonic	26
II.2.2.	Obținerea acidului 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonic (DNS)	26
II.2.3.	Obținerea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic (DAS)	36
II.2.4.	Condensarea clorurii de cianuri (CCy) cu acid 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic	39
II.3.	Sinteza albitorilor optici bistriazinilaminostilbendisulfonici	41
II.3.1.	Sinteza albitorului optic de tip STRALEX MD	41
II.3.2.	Sinteza albitorului optic de tip STRALEX HAN	44
II.3.3.	Sinteza albitorului optic de tip STRALEX DPA	47

.. // ..

II.3.4. Sinteza albitorului optic de tip STRALEX MEM	49
II.3.5. Sinteza albitorului optic de tip STRALEX MEA	53
II.3.6. Sinteza albitorului optic de tip STRALEX UN	56
II.3.7. Sinteza albitorului optic de tip STRALEX MEF	58
II.4. Discuții	62
II.4.1. Reactivitatea clorurii de cianuril . .	63
II.4.2. Reactivitatea derivaților de s-triazină	65
II.4.3. Reactivitatea nucleofilului	65
II.4.3.1. Scara nucleofilicității substanțelor	65
II.4.3.2. Nucleofilicitatea anilinei	67
II.4.3.3. Nucleofili folosiți în lucrare . . .	67
III. DERIVATI DE NAFTALIMIDA OBTINUTI DIN ACENAFTEIN UTILIZATI DREPT ALBITORI OPTICI	70
III.1. Date de literatură.	70
III.1.1. Structura derivaților de naftalimidă.	70
III.1.2. Obținerea derivaților de acid nafta- lic substituiți în poziția 4	72
III.1.3. Obținerea albitorilor optici cu structură naftalimidică	74
III.1.4. Albirea diferitelor substraturi cu albitori de tip naftalimidic.	89
III.2. Posibilități de asigurare a bazei de materii prime - acenaften și derivați .	93
III.3. Studii originale privind fabricarea al- bitorilor optici cu structură naftali- midică	97
III.3.1. Introducere	97
III.3.2. Obținerea de intermediari utilizați în sinteza albitorilor optici naftali- midici	97
III.3.2.1.-Prin nitrarea acenaftenului.	97
III.3.2.2.-Prin bromurarea anhidridei naftalice	100
III.3.3. Sinteze de albitori optici naftali- midici și proprietățile acestora . . .	103

-III-

III.3.3.1.	4-metoxi-N-metil-naftalimida	104
III.3.3.2.	4-fenoxi-N-metil-naftalimida	106
III.3.3.3.	4-metiltio-N-metil-naftalimida	108
III.3.3.4.	Acidul 4-metoxi-N-naftalimidil- acetic	109
III.3.3.5.	4-metoxi-N-fenil-naftalimida	111
III.3.3.6.	4-metoxi-N-etil-naftalimida	113
III.3.3.7.	4-metoxi-N-izobutil-naftalimida	115
III.3.3.8.	clorhidrat de 4-metoxi-N-(2-piri- dil)-naftalimida coprecipitat cu sulfat de zinc	117
III.3.4.	Discuții	120
IV.	MĂSURAREA CULORILOR	124
IV.1.	Principii de măsurare a culorilor	124
IV.2.	Tehnica măsurării gradului de alb	126
IV.3.	Curbele de absorbție ale albitorilor optici stilbenici	135
IV.4.	Isomeria cis-trans a albitorilor optici stilbenici	137
IV.5.	Curbe de absorbție pentru albitori optici naftalimidici	140
V.	VALORIFICAREA INALBITORILOR OPTICI DE TIP BIS (TRIAZINILAMINO) STILBENIC IN DIFERITE INDUSTRII	142
V.1.	Inălbirea optică în industria textilă cu produsele "STRALEX"	143
V.2.	Inălbirea optică în industria hârtiei cu produsele "STRALEX"	147
V.3.	Inălbitori optici STRALEX în industria de detergenți	153
VI.	CONCLUZII	156
	Listă de simboluri și abreviații folosite	159
	BIBLIOGRAFIE	160

- - - - -

I.- CONSIDERATIUNI GENERALE

I.1. - Decolorarea și albirea de-a lungul anilor

Preocuparea omului de a obține o culoare albă curată este veche și în acest sens, ca de obicei, cele mai vechi referințe se întorc la civilizațiile : egipteană, feniciană, greacă și romană.-

De-a lungul secolelor și pînă în timpurile noastre am putea etapiza astfel informațiile și evoluția preocupărilor în acest domeniu.- [1]

300 î.e.n. - Teofrast, fiul unui piuar, povestește cum o corabie încărcată cu pînzeturi și var pentru albire a fost distrusă de apa care a ajuns la var

70 - Plinius spune că arta albirii era cunoscută de gali și bretoni. El menționează utilizarea plantelor și cenușei de plante - incluzînd "strutium", bănuît a fi vorba de planta saponaria officinalis

190 - Împăratul Comodus impozitează piuarii și albitorii bogați ai Romei. Apuleius, în "Măgarul de aur" se referă la albirea cu sulf, evidențiată mai tîrziu pe zidurile Pompeiului.-

Secolele devin întunecate; prea puține cunoștințe ne-au parvenit despre albire.-

Sec. XIV - Olandezii își stabilesc și mențin reputația de albitori pînă la jumătatea sec. XVIII. Albitorii Haarlem-ului utilizează leșie potasică, zer și lumina solară.-

1756 - Acidul sulfuric diluat înlocuiește zerul, reducînd durata ("acrirea") de la 6-8 săptămîni la 12-24 ore.-

1785 - Berthollet comunică Academiei de Științe din Paris că utilizarea clorului în albirea înrăcămîntei este mult mai eficientă. Dar, procedeul este incomod, dezagreabil și periculos pentru sănătatea muncitorilor, astfel că nu s-a aplicat.-

1792 - Apare apa de Javel. Fabricată la Javel, lângă Paris prin absorbția clorului într-o soluție de potasă în apă, în proporție de 1:8.-

.. // ..

- 1799 - Charles Tennant din Glasgow produce pulbere de albire prin barbotarea clorului în var
- 1818 - Thénard descoperă apa oxigenată
- 1820 - Hipocloritul de sodiu înlocuiește apa de Javel
- 1823 - Carbonatul de sodiu înlocuiește potasa
- 1850 - Descoperirea compușilor hidrosulfiți - deschide un nou drum către metodele moderne de albire
- 1909 - Se comercializează clorul lichid
- 1925 - Incepe producția produșilor peroxidici stabili
- 1939 - In S.U.A. se comercializează cloritul de sodiu
- 1940 - Concepția de albire a fost revoluționată prin asimilarea în fabricația industrială a agenților de albire optici activi (sau agenți fluorescenți sau albitori optici), gamă valoroasă de produse folosite în industria hârtiei, fibrelor celulozice și chimice, detergenți, mase plastice etc.-

Culoarea albă, care s-ar părea că este o noțiune antagonistă față de aceea de colorant, reprezentând suma tuturor culorilor spectrale joacă un rol important în toate domeniile de necesități ale omului.-

Fără lumină, neexistând culoare, pentru oameni aceasta reprezintă o sensibilitate obiectivă, legată de posibilitățile noastre de a o percepe prin intermediul ochiului în domeniul de 400-700 nm. al undelor electromagnetice.-

În funcție de lungimea de undă - toate obiectele care modifică lumina incidentă sînt colorate - culoarea se definește prin 3 proprietăți: nuanță, concentrație și luminozitate.-

Modificarea incidenței luminii determină impresia de alb a unui obiect, albul ideal se obține atunci cînd toată lumina incidentă este reflectată - absorbție = 0.-

Produsele ce sînt supuse albirii (fibre naturale, chimice, mase plastice, hîrtie etc) din cauza unor impurități pe care le conțin, o parte din lumina incidentă este absorbită și din această cauză nu mai poate fi reflectată și deci substratul capătă o culoare gălbuie (ilustrația la fig. 1). Această nuanță de galben se datorește impurităților care au absorbit din lumină incidentă (Porțiunea A.).-[2]

În trecut s-a încercat să se compenseze această nuanță de galben, folosind procedeul de albăstrire cu coloranți albaștri (ilustrația 2 la fig. 1). Într-adevăr, culoarea gălbuie s-a compensat prin acest procedeu dar în defavoarea reflexiei. Prin albăstrire, obiectul devine mai alb dar substratul mai gri. Se absorb porțiunea A+B. Prin utilizarea albitorilor optici s-a reușit obținerea unui alb curat și totodată s-a mărit reflexia și luminozitatea. Albitorii optici absorb razele ultraviolete și energia preluată este apoi redată sub formă de lumină vizibilă, adică cu lungime de undă mai mare. Cu alte cuvinte albitorul optic joacă aici rolul de transformator de frecvență într-un anumit domeniu al undelor electromagnetice. Din această cauză substratul capătă fluorescență și prin aceasta, lumina suplimentară nu compensează numai tonul de galben ci se realizează astfel mult râvnitul "Mai alb decât alb". Prin această transformare a luminii obiectul reflectă lumină vizibilă mai multă decât cea incidentă (Porțiunea C. ilustrația la fig. 2) și el apare mai alb, mai strălucitor, mai luminos.-

Prima menționare a efectului de înălbire pe fibre textile a fost făcută în anul 1929 de către Kraus, care a făcut cunoscut că Esculina a cărei componentă fluorescentă este 6,7-dihidroxicumarina și o glicozidă a acesteia conferă un efect de înălbire textilelor albe, dar acest efect nu era stabil la spălare și ca urmare, aceste produse nu s-au folosit în scopuri industriale de albire optică.-

În anul 1939 Mayer folosește β -metil-umbeliferona pentru albirea textilelor și a săpunurilor, iar Stokes studiază fenomenul formulând legile generale care îl generează.-

Prima folosire industrială a albitorilor a fost făcută în jurul anului 1940 în R.F.G., Anglia și U.S.A. în industria săpunului și detergenților, dar cercetările care s-au realizat în ultimii ani au dus la o serie mare de produse care au proprietăți îmbunătățite, și un domeniu larg de utilizare.-

Azuranții optici au devenit o parte componentă importantă a auxiliarilor textili, și nu se poate concepe astăzi o industrie de detergenți, hârtie sau fibre sintetice fără aceștia.-

Actualmente se fabrică în lume circa 50.000 tone înalbitori optici de diferite structuri și utilizări variate. Dintr-aceștia revin industriei de detergenți circa 58%, industriei hârtiei 25%, industriei textile circa 12%, iar restul de 6% este

utilizat în industria maselor plastice și fibrelor sintetice speciale. Se fabrică mai mult de 200 sortimente, care poartă în lume oca. 2000 de denumiri comerciale diferite.-

I. 2.1.- Proprietăți și acțiuni ale înălbitorilor optici

Pentru obținerea de textile albe, albirea este una din operațiile hotărâtoare și aceasta se poate realiza pe cale chimică, fizică sau asociată.-

La albirea chimică se îndepărtează impuritățile colorate prin oxidarea sau reducerea lor în produse incolore. Acest procedeu duce la scăderea rezistenței mecanice a fibrei textile. La albirea optică cu ajutorul unor mici cantități de coloranți albaștri sau albaștri-violeți, se îndepărtează tonul de galben al fibrelor, datorate unor impurități.-

De fapt, materialul textil apare ochiului omenesc mai alb, dar prezintă totuși o parte de gri mărită față de materialul albit chimic, ceea ce se poate vedea cu ajutorul curbei de reflexie fig. 1.-

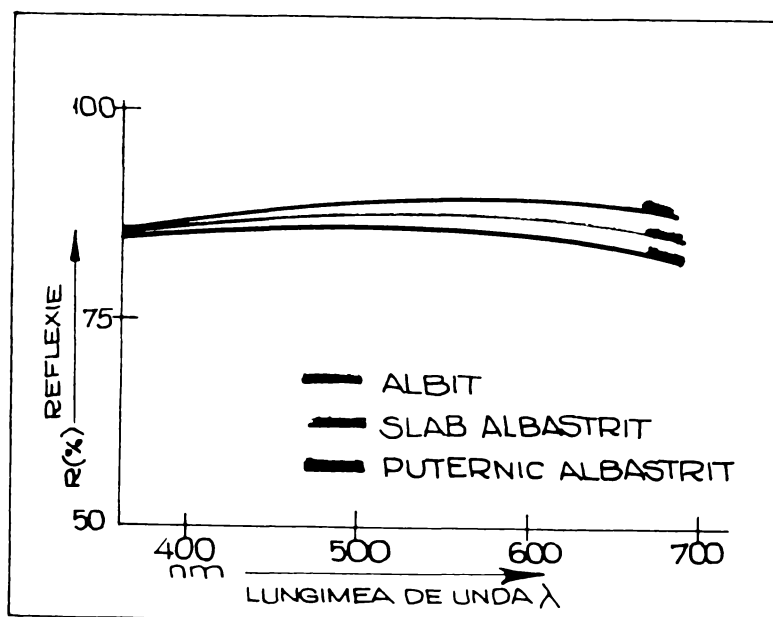
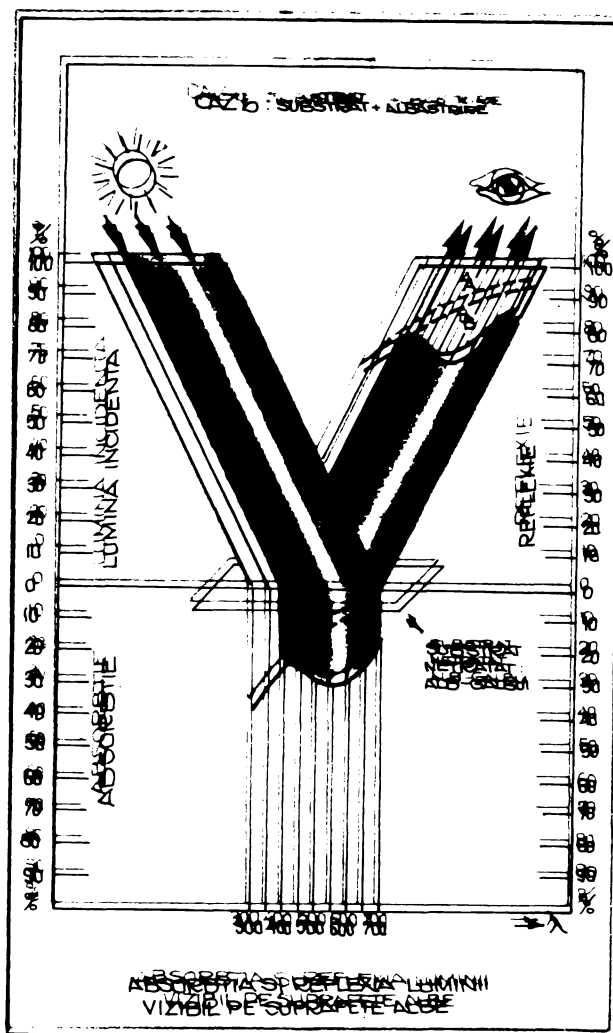
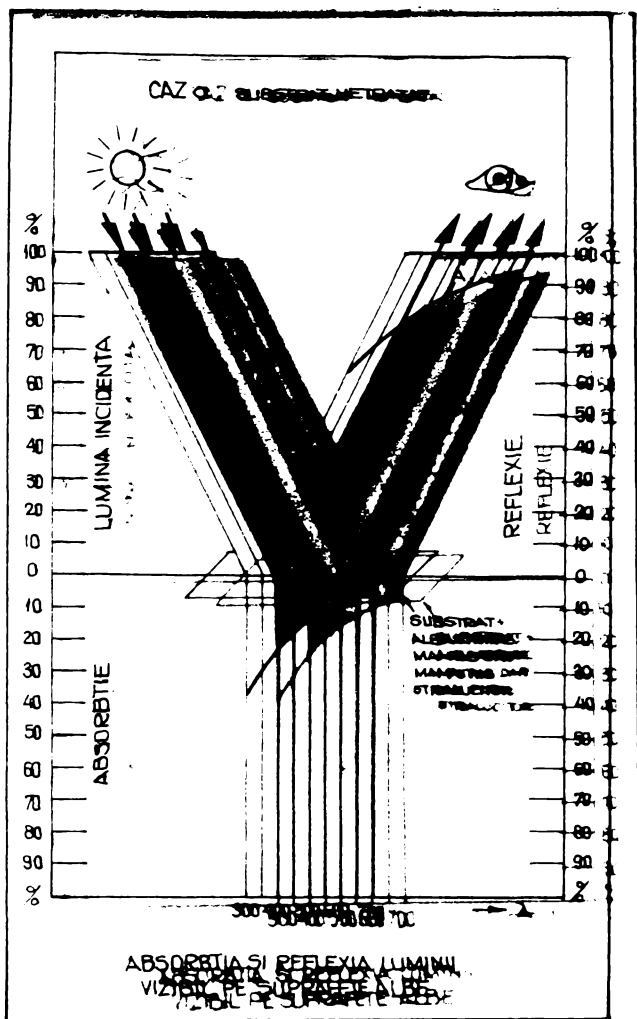


FIG. 1



Această formă de îmbunătățire, a impresiei de alb cu ajutorul coloranților, a fost înlocuită prin folosirea albitorilor optici. Antagonic cu coloranții, albitorii optici absorb lumină și trec într-o stare excitată de energie superioară, iar moleculele excitate se întorc la starea de bază prin emisie de energie. Deoarece curba de reflexie în partea violetă-albastră sau verde a spectrului se mărește, în cazul țesăturilor tratate cu albitori optici, se micșorează tonul de galben al țesăturii.

Curba de reflexie - fig. 2 -

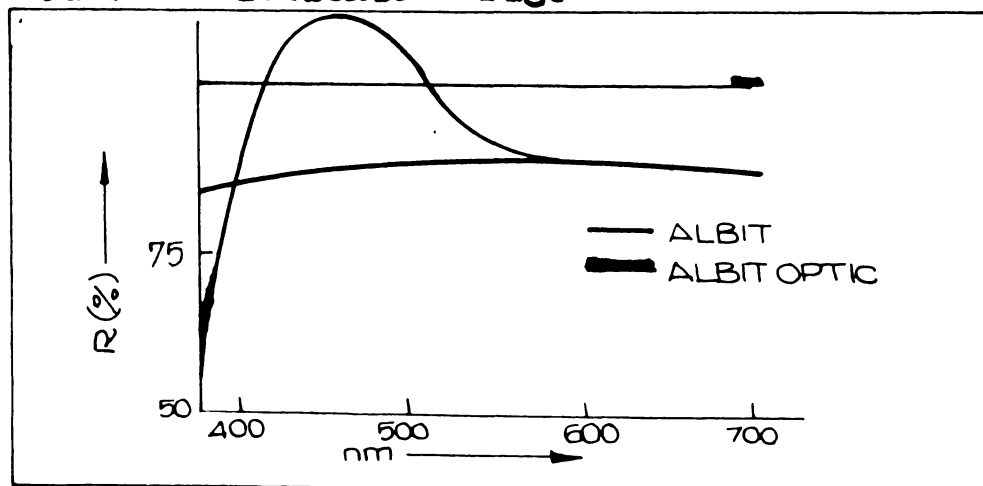
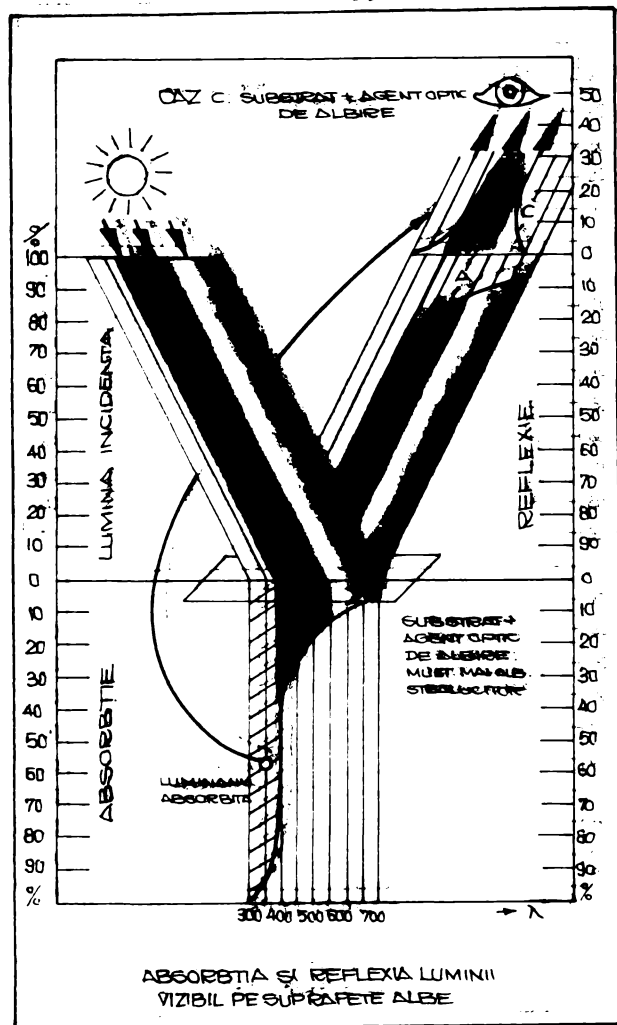
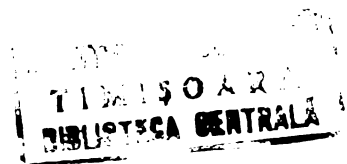


FIG. 2



ILUSTRATIA 2 LA FIGURA 2



arată o țesătură netratată cu albitori optici și o țesătură tratată cu albitori. Se recunoaște reflexia mărită substanțială, - în domeniul albastru - vizibil al spectrului, în timp ce reflexia în λ mare nu este influențată. Acțiunea albitorilor optici constă în primul rând în aceea că măresc reflexia și luminozitatea prin absorbția luminii ultraviolete invizibile și în deplasarea tonului de galben spre lungimi de undă mici. -

Efectul de înalbire dat de agenți fluorescenți este un efect aditiv; culoarea galbenă este corectată prin adăugarea la lumina albastră și lumina totală reflectată de material este mai mare decât cea de la materialul netratat. Vechile albiri cu coloranți albaștri acționau printr-un proces de scădere, colorantul albastru absorbea lumina galbenă echivalentă cu lumina albastră absorbită de lumina galbenă a materialului netratat, și deși materialul arăta mai alb, lumina totală reflectată era

.. // ..

mai mică. Astfel de agenți s-ar denumi corect agenți de înălbăstrire, pe cînd compușii fluorescenței sînt și de înălbăstrire și de strălucire. Efectele fluorescențe ale substanțelor sînt după natura lor, efecte de suprafață și fluorescențe.-

Fenomenul de fluorescență poate fi estompat la concentrații mari de incapacitatea moleculelor de a trece în forma excitată, în consecință cantitatea de agent de albire optică necesară pentru a da efecte satisfăcătoare este destul de mică (în mod normal circa 0,01-0,1% în greutate față de material). La concentrații mari, efectul fluorescent este compensat (reduc) de către culoarea intrinsecă a agentului de strălucire care este galbenă-galben verzuie.-

Culoarea fluorescenței. Mulți din agenții fluorescenței au o absorbție dominantă în UV maximă între 340-375 n.m. și o emisie dominantă între 415-466 n.m. - [3]

În principiu pentru a produce o puternică lumină fluorescentă de la violet la albastru (415-429 n.m. violet, 430-440 n.m. albastru și 441-466 albastru verzui) un agent de albire optică trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

1.- Să posede o capacitate înaltă de absorbție U.V. în jur la 350 n.m. și cît mai aproape posibil de 400 n.m.

2.- Banda de absorbție trebuie să descrească treptat către vizibil.-

3.- Energia absorbită trebuie să fie transformată cantitativ cît mai tîrziu posibil - în lumină fluorescentă (η cuantic apropiat de 1).-

Faptul că agenții fluorescenței dau o albăstreală obiectului, arată că ei trebuie să aibă un carecare efect asupra materialelor colorate. Efectul asupra culorilor închise este neglijabil, dar se pot produce efecte sensibile asupra culorilor pastel. Diferențiat, în funcție de tenta roșcată sau verzuie-albăstruie a agentului de strălucire, acesta acționează în consecință diferit. În general se poate spune că galbenul pastel va apărea mai deschis, roșul mai purpuriu, albastru va fi mai strălucitor și mai puternic, iar verdele va fi mai albastru și mai puternic.-

Stabilitatea la lumină a agenților de albire optică este importantă atît din punct de vedere al stabilității propriu-sine cît și a efectului asupra materialelor colorate.

Produsele utilizate la început, aveau o stabilitate slabă la lumină, în timp ce produsele actuale au o stabilitate moderată și sînt complet stabile la tendința de schimbare a culorii. Efectul agenților optici pe fibre de lînă necesită oarecare atenție, deoarece sînt albitori optici care accelerează îngălbenirea normală a lînei.-

Lucrări recente executate la Royal College of Science and Technology din Glasgow au arătat că în multe cazuri albitori optici acționează ca un agent de protecție în UV și măresc stabilitatea la lumină a coloranților.-

I. 3. - Domenii de aplicare ale agenților de albire optic activi.

Albitori optici pentru industria textilă

Constituția chimică diferită a fibrelor textile și continua lor dezvoltare și diversificare a impus găsirea unor substanțe de albire optică adecvate, putîndu-se afirma astăzi că există astfel de produse pentru toate materialele fibroase textile. Fibrele textile pe care se aplică albitori optici se împart în 3 mari grupe:

a.- fibre celulozice (bumbac, mătase artificială tip viscoză și celofibră);

b.- fibre polipeptidice naturale (lîna, mătasea naturală);

c.- fibre sintetice (poliamidice, poliesterice, triacetatul de celuloză, poliacrilonitrilice și polipropilenice).-

Realizarea unui produs universal valabil pentru cele 3 grupe mari este imposibilă, datorită diferitelor forme de legare a albitorului cu fibra textilă și a particularităților legate în special de tehnologia de aplicare a acestora pe diferitele fibre textile.-

a.- Albitori optici pentru fibre celulozice

Din punct de vedere al substantivității, problemă importantă ce se pune la produsele destinate materialelor celulozice, produsele se împart în 3 categorii :

- produse cu substantivitate redusă, ideale pentru tehnologia de fularare;

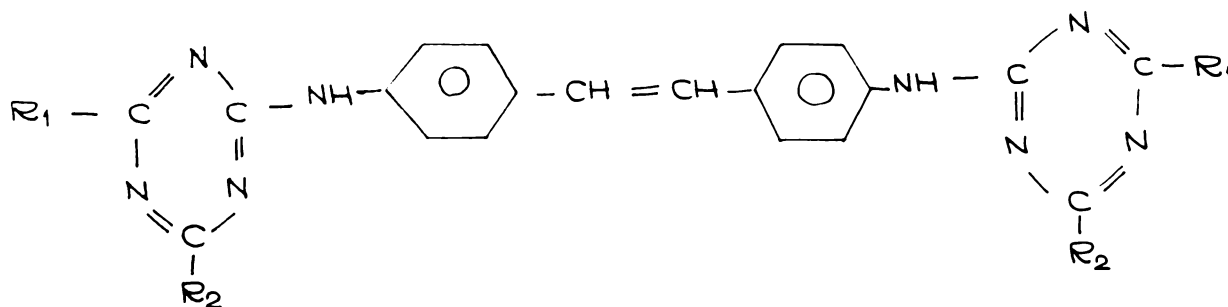
- produse cu substantivitate dirijabilă atît prin temperatură cît și prin electroliți, remarcabili prin capacitatea de egalizare;

- produse cu substantivitate pronunțată, neinfluențabilă prin temperatură sau electroliți, recomandate pentru tehnologia de aplicare prin epuizare.-

Albitorii optici trebuie să aibă rezistență față de agenții chimici cum ar fi clor, pH acid, pH foarte acid și la săruri metalice folosite drept catalizatori în procesele de înobilare a fibrelor textile.-

Solubilitatea albitorilor optici depinde de structura acestora și ei se împart în produse solubile și dispersabile.-

Din punct de vedere chimic, 80% din produsele de albire optică pentru textile și alte industrii, sînt fabricate pe bază de compuși stilbenici de tipul :



$R_1 = -NH_2, -NHCH_2CH_2OH, -N(CH_2CH_2OH)_2, -NHC_6H_5, -NH-C_6H_4-SO_3H, -NH-C_6H_4-SO_3Na$
 $R_2 = -Cl, -NH_2, -NHCH_2CH_2OH, -N(CH_2CH_2OH)_2, -N(CH_3)CH_2CH_2OH, -NHCH_2CH_2OCH_3, -NHCH_2CH_2NHC_6H_5, -NHC_6H_5, -N-C_6H_4-SO_3H$

iar restul de 20% aparținînd altor structuri chimice cum ar fi:

- derivați stilbilnaftotriazolici
- derivați dibenzoxazolici
- derivați aminocumarinici
- derivați hidroxycumarinici
- derivați fenilcumarinici
- derivați pirazolonici, fenilpirazolonici
- derivați naftalimidici

Calitatea albitorilor optici depinde de structura chimică, concentrația de livrare, forma cristalină precum și în foarte mare măsură de puritatea lor. Prezența a mici cantități de impurități poate provoca o scădere simțitoare a gradului de alb și calitatea inferioară se manifestă prin scăderea punctului de saturație, prin efecte negative de acumulare în cazul tratamentelor repetate cît și prin solubilitate și aspect necorespunzător al produsului.-

Impuritățile prezente în albitori și care pot proveni din intermediari de calitate inferioară, ce au participat la

sinteza chimică, sau sînt introduse împreună cu ingredientii de tipizare pot fi eliminate prin :

- purificarea materiilor prime de bază
- purificarea produsului finit
- controlul riguros al fazelor de fabricație astfel

obținîndu-se produse de calitate superioară deosebit de importante pentru industria textilă.-

b.- Albitori pentru fibre peptidice naturale

Se utilizează albitori din clasa dianilpirazolinică care au o strălucire deosebită dar nu și rezistență la clor.-

De asemenea sînt indicați a fi folosiți albitori optici din clasa naftalimidelor.-

c.- Albitori optici pentru fibre poliamidice, poliesterice și acrilice

La albirea în masă se utilizează albitori optici din seria naftalimidelor, cumarinici și mai puțin stilbenici.-

La albirea țesăturilor se folosesc derivați stilbenici, în general prin intermediul detergenților sau naftalimidici și bisbenzoxazolică.-

Fibrele poliesterice se folosesc mai puțin în tonul de alb strălucitor.-

14 Principalele grupe de albitori optici utilizați în practica industrială. [2]

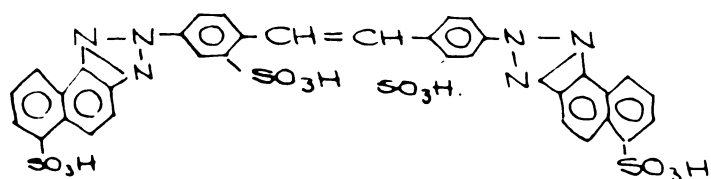
a.- Derivați de 4,4'-bis-(triazinilamino) stilben 2,2'-disulfonici

Acești produși sînt cei mai cunoscuți, și se obțin prin condensarea 1 mol de acid 4,4' diaminostilbendisulfonic cu 2 moli de clorură de cianuril, urmat apoi de substituirea atomilor de clor cu grupe alcoxi, fenoxi, sau resturi de amine.-

Toți acești produși se utilizează sub formă de săruri de sodiu, sub formă de soluție suspensie sau pulbere.-

b.- Derivați 4,4'-bis-(Azolil)-stilben-2,2'-disulfonici

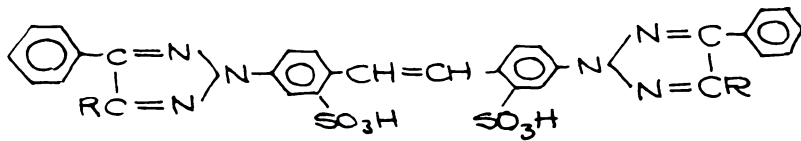
Structura	Utilizări
-----------	-----------



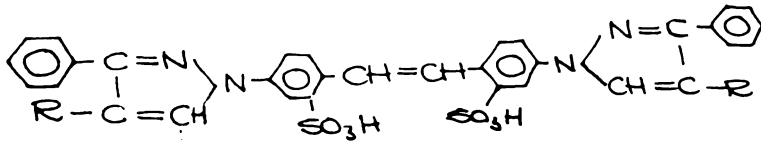
Celuloză
Rezistență mică
la clor

tip Naftotriazolic

Structura



tip Triazolinic



tip Pirazolinic

Utilizări

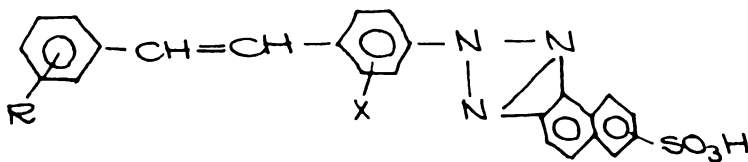
Celuloză, hîrtie
Rezistențe mici la
clor

R = -H, -ALCHIL

Celuloză, hîrtie
Rezistențe mici la
clor

R = -H, -Alchil

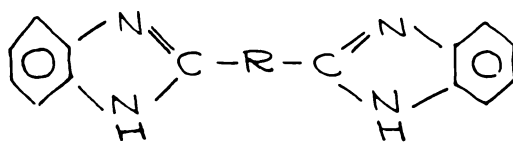
c.- Derivați stilbilnaftotriazolici



X = -SO₃H; -SO₂NH-C₂H₅
 -SO₂NH-(CH₂)₃-N(CH₃)₂
 -SO₂-CH₂-CH₂-OH
 -SO₂-O-C₆H₄-C≡N
 R = -H, -H₁₉

Acești derivați se utilizează la detergenți și poliamide, dar necesită o puritate deosebită.-

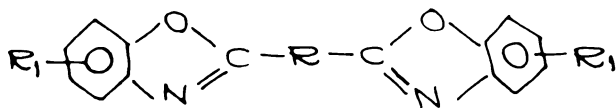
d.- Derivați bis (benz) imidazolici



R = -CH=CH-

Pređuși cu efecte deosebite pe bumbac și poliamide.

e.- Derivați bis (benz) oxazolici



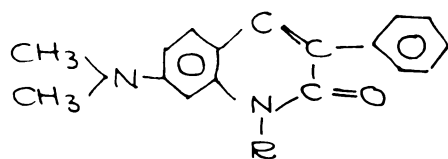
R = -CH=CH-
 -C₆H₄-CH=CH-
 -C₄H₃S-; -C₆H₄-CH=CH-C₆H₄-
 R₁ = -OCH₃; OC₂H₅;

.. // ..

1. BILUȘI... 1981

Se utilizează la albirea fibrelor poliesterice în băi apoase sau în masa de trefilare, au rezistențe deosebite la lumină.-

f.- Derivați de 7-amino-3-fenilcarbostiril

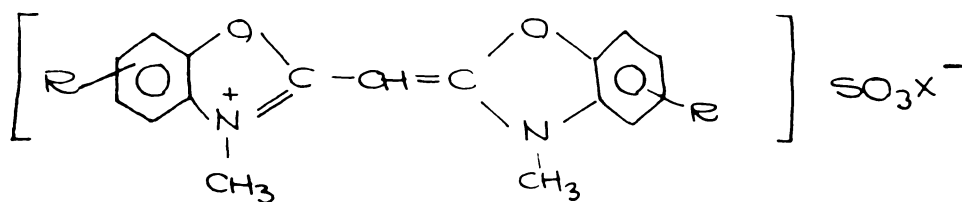


R = -H, -Alchil

Dau efecte strălucitoare pe fibre poliamidice și poli-acrilonitrilice cu rezistențe mici la lumină și clor.-

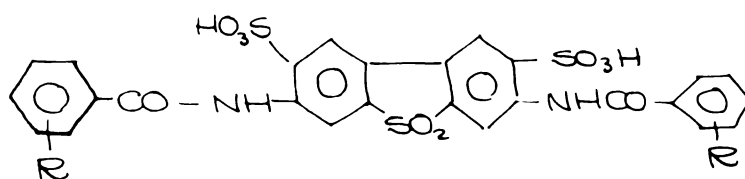
g.- Monometincianine

x = Aril, -O-Alchil
R = Alchil, Alcoxi



Se utilizează la albirea poliacrilonitrilului și poliamidelor.-

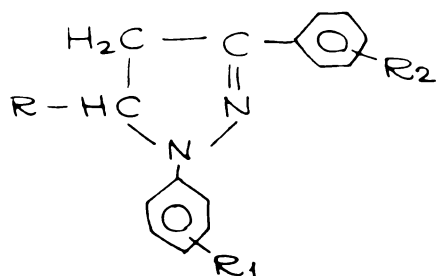
h.- Derivați ^{de acizi} 2,7-bis(aretilamino)dibenzotiofen-dioxid-3,6-disulfonici



R = 1-2 Alcoxi, p-fenil

Prođuși cu o deosebită stabilitate la clor și cloriți, cu nuanțe verzui pe fibre de bumbac și poliamide.-

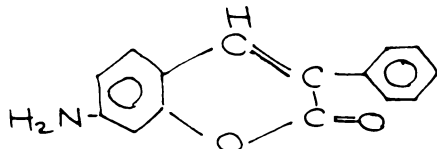
i.- 1,3-diarilpirazoline



R = H, -CH3, -C2H5, aril
R1 = -SO3H, -SO2NH2, -SO2-CH2-CH2-OH, -COOH, -COOCH3
R2 = H, -Cl

Albitori optici foarte importanți deoarece se utilizează la albirea lînei, poliamidelor și detergenților, au o strălucire deosebită, dar nu au rezistență la clor.-

j.- 7-amino-cumarine



Albesc lîna și poliamidele cu nuanțe roșietice și strălucitoare, dar cu rezistență la lumină și clor mică.-

k.- Albitori optici derivați de acenaften

(Naftalimide)

Acești produși au fost introduși de scurt timp și reprezintă pentru viitor un domeniu cu largi posibilități de obținere și aplicare.-

Se utilizează la albirea fibrelor poliesterice de tip polietilentereftalice. Naftalimidele se obțin pornind de la acenaften iar produsele obținute au nuanțe roșietice și rezistențe foarte bune la lumină și clor.-

I. 5. . . Scopul lucrării

La elaborarea acestei lucrări s-a avut în vedere ca, funcție de baza de materii prime din țară, să se stabilească căile prioritare de realizare în țară a unor clase complete de albitori optici pentru a nu mai fi tributari importurilor.-

In acest sens ne-am propus :

1.- Cercetarea și sintetizarea celor mai valoroși produși chimici din clasa bistriazinil stilbenică.-

Cercetarea acestei clase se impune și datorită faptului că :

a.- acoperă 80% din consumul mondial de albitori, avînd în vedere largă utilizare în industria de hîrtie, detergenți, textile etc.-

b.- sînt cele mai ieftine produse;

c.- avem asigurată în țară integral baza de materii prime și anume: clorură de cianuril, p-nitrotoluen, hipoclorit, amine alifatice și aromatice.-

2.- Cercetarea și sintetizarea de albitori optici derivați ai acenaftenului, clasă modernă de produse și care completează în utilizare pe cea stilbenică. Domeniul de utilizare îl reprezintă industria lacurilor, fi relor și fibrelor chimice, a maselor plastice.-

Această a doua parte a studiului constituie o cercetare de avangardă și se impune sub două aspecte :

a.- Valorificarea unor deșeuri prin prelucrarea superioară a gudronului de huiță și separarea componentelor, iar în ceea ce ne privește pe noi asigurarea bazei de acenaften.-

b.- Prin multitudinea derivaților săi, acenaftenul poate fi valorificat superior cu caracter de noutate în sinteza de coloranți dispersi și bazici, precum și în sinteze de noi pesticide.-

În concluzie, fără a avea pretenția că prin atacarea problemei cum ne-am propus mai sus am epuizat domeniile de cercetare a albitorilor optici, considerăm totuși că prin începerea valorificării celor 2 clase, punem bazele înlăturării importului unor produse costisitoare de care economia națională are nevoie și în același timp creem posibilitatea unor exporturi competitive atât sub aspectul noutății cât și al valorii intrinsece de utilizare.-

Pentru a ușura sistematica lucrării, în continuare, se va prezenta în paralel date de literatură și cercetare proprie cu privire la cele 2 clase de agenți de albire enumerate sub notația :

II.- albitori optici de tip bistriazinil^{aminol}stilbendisulfonici

III.- albitori optici derivați din acenaften.-

. // .

II.- ALBITORI OPTICI DE TIP BISTRIAZINILAMINOSTILBENDISULFONICI.

II. 1.- Fotoizomeria albitorilor optici stilbenici [4],[5],[6]

Se știe că derivații stilbenici pot exista în două forme stereoisomere -cis și trans - în funcție de poziția atomilor de hidrogen de aceeași parte sau de părți diferite a dublei legături stilbenice.-

Mecanismul poate fi explicat prin repartiția electronilor în între cei doi atomi de carbon care determină o anumită poziție a atomilor în aceeași moleculă, caracterizată printr-o stabilitate apreciabilă. Când spre exemplu, în soluție, forma trans primește energie de impuls, molecula parcurge un unghi de rotație de 90° , printr-o stare intermediară bogată în energie ca să treacă apoi în forma a doua mai puțin stabilă, cis.-

În ce privește nivelul energetic al celor doi izomeri, forma trans se găsește la un nivel energetic mai scăzut decât forma cis. Starea intermediară bogată în energie aparține ambelor forme. Izomeria cis \rightleftharpoons trans este un proces fotochimic. Izomerul trans, mai stabil, poate fi transformat în izomerul cis, instabil prin absorbție de lumină ultravioletă. Molecula trece la un nivel energetic superior care întrece mult energia de activare a reacției de interconversie cis \rightleftharpoons trans.-

Fotoizomeria stilbenului și a derivaților lui a fost studiată prin spectre de absorbție stabilindu-se că trecerea de la trans-stilben la cis-stilben prin expunerea soluției la radiații UV, este urmată de o deplasare a maximumului de absorbție de la 365 nm la 278 nm.-

Spectrele de absorbție diferențiate ale celor doi izomeri se datoresc aranjamentului spațial. Izomerul trans fiind mai alungit decât izomerul cis, care are λ max. și coeficientul de extincție molară ϵ mai mare.-

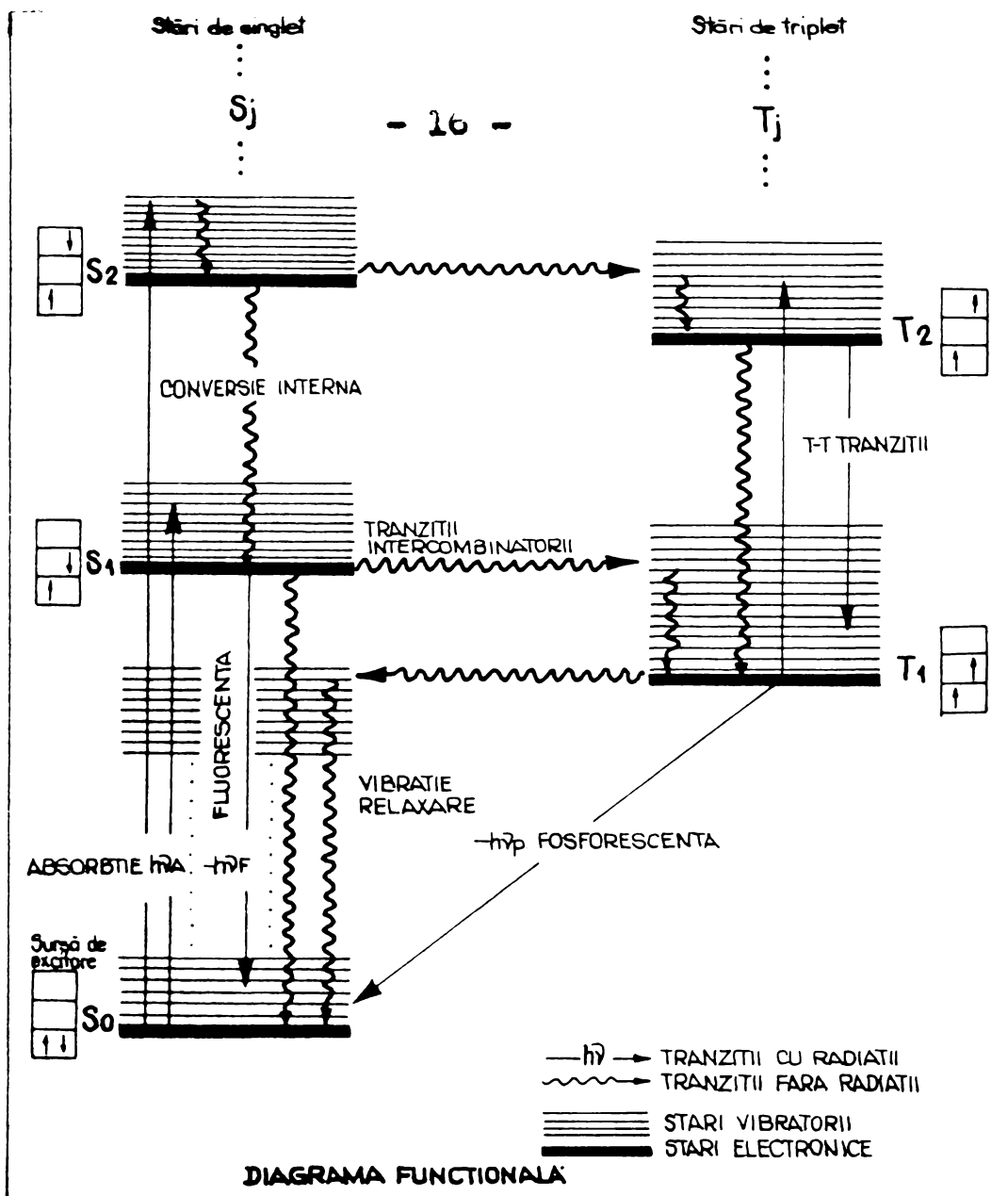
Separarea și identificarea izomerilor cis și trans în soluție, la o serie de albitori optici stilbenici, se face folosind spectrofotometria de absorbție în UV și cromatografia în strat subțire.

Fotoizomeria albitorilor optici interesează în mod special deoarece ea influențează asupra fluorescenței. Lipsa de fluorescență a izomerului cis se datorește deranjării sistemului conjugat prin împiedicarea sterică reciprocă a atomilor de hidrogen care se găsesc în poziția orto.-

Tranzițiile electronice care au loc în procesul de fotoizomerizare cis \rightleftharpoons trans sînt redată în diagrama funcțională a tranzițiilor - fig.3. - [7]

LIBRĂRII
ȘTIINȚIFICE
BIBLIOTECA

FIG.3



Prin absorbția fotonilor din lumina UV, energia moleculei de albiteri crește de la starea inițială - S_0 - la o stare energetică superioară - excitată - S_2 (stare singlet). Ca un rezultat al dezactivării sale neradiante (vibrație-relaxare) foarte rapide - în mai puțin de 10^{-13} sec. - aceasta se reîntoarce la cel mai scăzut nivel energetic al stării - S_2 .-

În continuare, după încă o pierdere de energie neradiantă, molecula intră după aprox. 10^{-11} sec. în starea de singlet - S_1 - și rămâne în această stare pentru oca 10^{-8} sec. După acest interval, revine la starea inițială S_0 , această tranziție finală fiind însoțită de emisie de lumină fluorescentă.-

Deoarece în fazele primare, energia a fost pierdută fără emitere de radiații, fotonii emiși au o energie mai mică, respectiv lumina este de o lungime de undă mai mare - în concordanță cu legea lui Stokes.-

Un bun albitor trebuie să aibă un randament cuantic de 1, respectiv pentru fiecare cuantă de lumină absorbită trebuie să fie emisă câte o cuantă de lumină.-

Faptul că acest randament cuantic de 1 este foarte rar obținut, poate fi atribuit diferitelor procese de dezactivare neradiantă a stărilor electronice excitate, cum ar fi tranziții intercombinat în stări de triplet, care anulează fluorescența. Fenomenul este cunoscut sub foarte generalul termen de stingerea fluorescenței.-

Trebuie menționat, de altfel că, chiar o foarte mică cantitate de substanță străină (impurități) poate (total sau parțial) stinge fluorescența prin consumarea energiei excitate din compusul fluorescent. Acesta este unul din motivele pentru care albitorii trebuie să fie fabricați la un foarte înalt grad de puritate.-

Factorii care influențează fotoizomeria albitorilor optici sînt [4],[5],[6]

- Concentrația soluțiilor de albitori optici. S-a constatat că:

- diluția;
- timpul de expunere;
- influența temperaturii, s-a constatat că prin încălzire fotoizomeria este favorizată.-

Faptul prezintă importanță îndeosebi la procesele de albire care au loc la temperaturi înalte.-

- Influența pH-ului soluțiilor. În funcție de pH se aleg acele structuri de albitori optici a căror eficacitate să nu fie influențată negativ de mediul respectiv. La selecționarea albitorilor optici pentru diferite industrii s-a ținut cont de acest lucru. Fotoizomeria albitorilor optici stilbenici fiind un fenomen propriu cu implicații asupra eficienței produselor este necesar să urmărim toți acești factori care influențează fotoizomeria, mai ales pentru că în procesele de fabricație fotoizomerizarea nu are loc.-

Pentru evitarea fotoizomerizării în procesele de aplicare ale albitorilor optici stilbenici în special la aparatele unde se lucrează cu flote lungi, se impune protejarea lor de lumină fie prin acoperire, fie prin evitarea unor surse de lumină bogate în U.V. Neluarea acestor măsuri poate determina obținerea unor randamente scăzute la albire.-

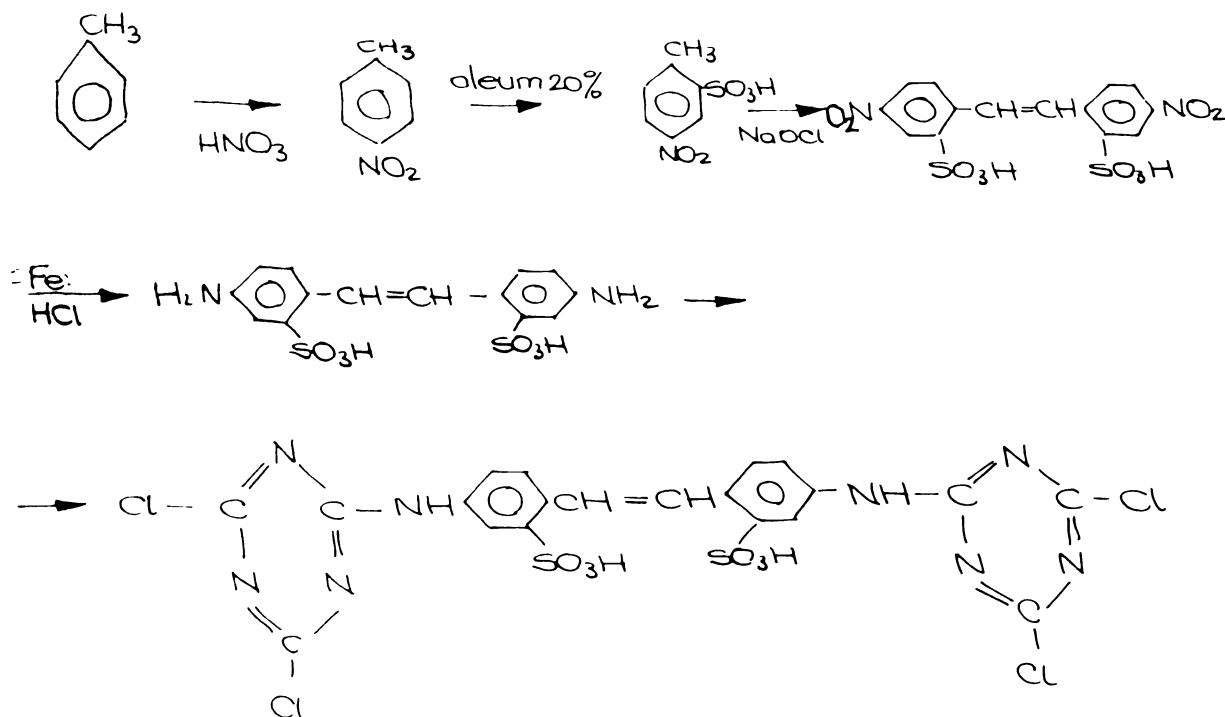
Pentru evitarea fotoizomeriei în procesul de fabricație al albitorilor optici nu se impun măsuri speciale.-

II. 1.1. - Date de literatură privind utilizarea și structura principalilor albitori optici stilbenici

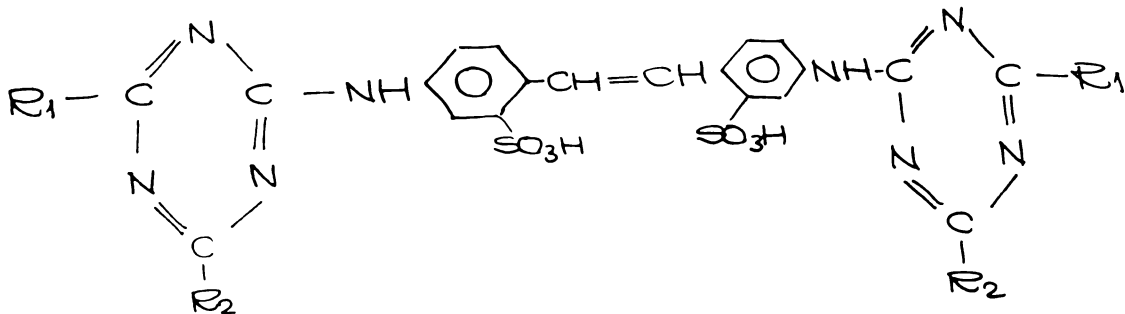
Produse de substituție bistriazinilaminostilbenice

La fabricarea industrială se pornește de la toluen care se nitrează la 4-nitrotoluen (PNT), se sulfonează la acid 4 nitro toluen-2 - sulfonic (PNTS), apoi are loc condensarea oxidativă la acid dinitrostilbendisulfonic (Acid D.N.S.). Prin reducerea cu fier în mediu acid se obține acidul diaminostilbendisulfonic (D.A.S.) care prin condensare cu clorură de cianuril (C.Cy) și apoi înlocuirea parțială sau totală a atomilor de clor din nucleul triazinic, duce la obținerea de albitori optici din seria bistriazinilaminostilbendisulfonică.-

Prin condensarea Acid D.A.S. cu clorură de cianuril (C.Cy) se obține acidul bistriazinil^{amino}stilbendisulfonic :



Prin înlocuirea parțială sau totală a atomilor de clor din inelul triazinic se formează derivați diferiți, corespunzători formulei generale : [8]



în care: R_1, R_2 = conform tabel ^{II} pag. 22

Bistriazinil derivați sînt cel mai important grup de albitori, dintre produșii de acilare ai D.A.S., pentru materiale cu substrat :

- celulozic
- poliamidic

Au fost multe cauze care au generat dezvoltarea lor: [9]

a.- Albitorii triazinilaminostilbenici posedă proprietăți de rezistență coloristică medii, bine adaptate de la unul la altul.-

Cu o rezistență adecvată la lumină (aprox. 4 în majoritatea cazurilor) un maximum înalt de alb poate fi obținut pe hîrtie și textile din celuloză și poliamide (Nylon, Perlan, Dedron). Acesta este superior celui ce se poate obține cu compuși dibenzoil - D.A.S.-

b.- Un număr practic infinit de variații sînt posibile datorită combinării atomilor de clor din C.C₄/D.A.S. cu virtualmente toate aminele - primare și secundare, alcooli, mercaptani și fenoli precum și cu produșii lor de substituție.-

c.- D.A.S. și C.C₄ sînt 2 intermediari ieftini, ultimul jucînd un rol foarte important în domeniul coloranților reactivi și agenților protectori de plante (simazin, etc.).-

Caracteristicile remarcabile ale acestor albitori sînt legate de performanțele obținute pe substrat, referitoare la :

.. // ..

- afinitate
 - substantivitate
 - nivelul proprietăților de rezistență
- (Afinitatea față de fibră avînd un rol deosebit)-
Derivații de acid D.A.S. se împart în 2 tipuri:

- a.- cu afinitate scăzută
- b.- cu afinitate mare

Această afinitate este caracterizată de curbele de epuizare.-

a.- Curba de epuizare a unui tip cu afinitate mică este reprezentată în figura 4.-

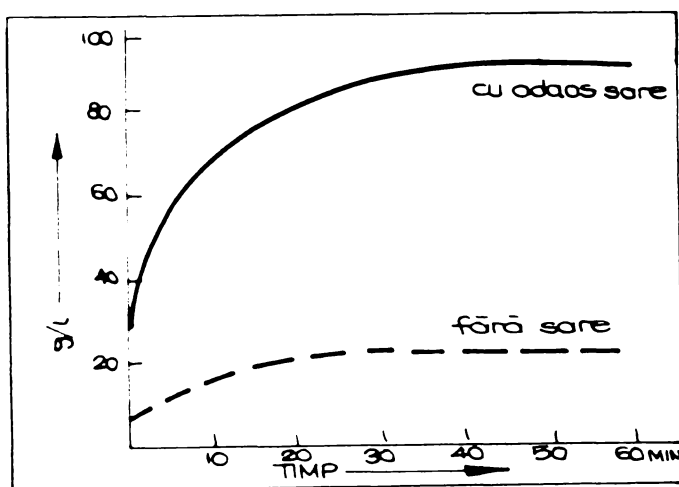
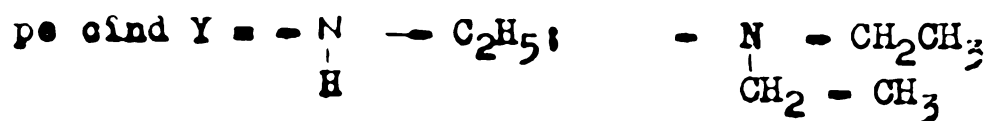
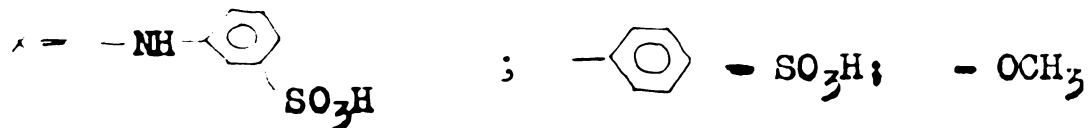


FIG. 4

Din curba de epuizare se vede că afinitatea mică este influențată puternic de conținutul în săruri al flotei și nu este influențată de temperatură. Astfel de produse se pretează la aplicarea pe fibre celulozice prin fulardare, deoarece sînt adecvate datorită substantivității reduse. De multe ori folosirea lor se face împreună cu produse de apretat.-

Rezistența la catalizatori și acizi este destul de bună.-

Sînt desemnate prin grupe ca :



Produse de acest tip sînt: Stralex MEF, MEF., MFA.-

Pentru poliamide, albitorii optici stilbenici cu afinitate mică, nu sînt adecvați datorită rezistenței la lumină deficitară pe acest substrat, cît și strălucirii care lasă de dorit pe aceste fibre.-

b.- Au importanță mare albitorii optici stilbenici cu afinitate mare. Curba de epuizare este reprezentată în figura 5 :

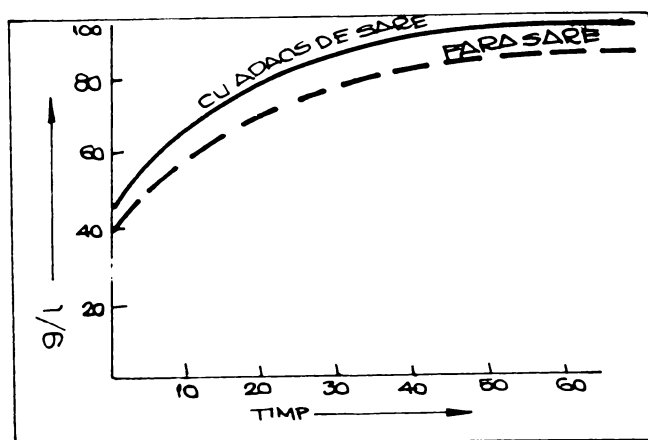
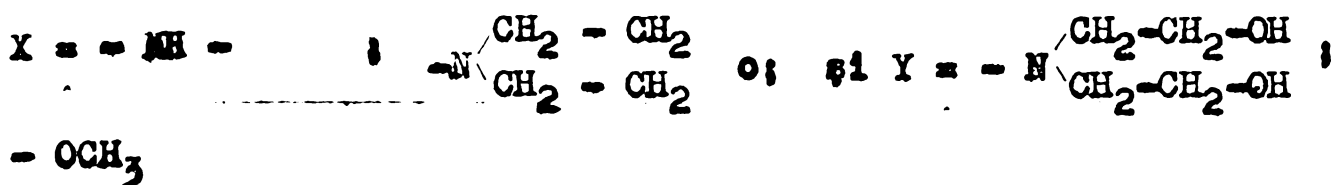


FIG.5

Astfel de produse se folosesc în flotă fierbinte și mai ales în albirea cu peroxid și prin adaus de săruri afinitatea se mărește numai foarte puțin.-

Astfel de albitori optici stilbenici dau pe fibre poliamidice și lînă, efecte foarte bune și sînt îndeosebi produse în care :

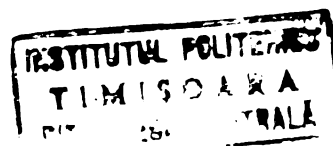


Mărci comerciale ale acestor tipuri sînt: Stralex UN, MD, DPA., HAN.-

Albitorii pe bază de acid DAS. se comportă pe fibre celulozice ca, coloranții direcți și respectiv coloranții acizi pentru poliamide cu care formează o combinație sub formă de sare cu grupele aminice ale fibrei.-

Benzoil și triazinil derivați de acizi 2-alchil și 2 - alcoxi - 4,4'-diamino-stilben-2'-sulfonici, descriși de Firma Geigy produc o accentuată fluorescență verde și de aceea sînt mult mai puțin interesați.-












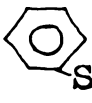


.. // ..



Deși acidul 4,4'-diaminostilben-3,3'-disulfonic produs de Tyman conduce la N,N'-dibenzil compuși care sînt mult mai substantivi ca N,N'-dibenzoil-DAS, [10], acest acid este pînă în prezent numai de un interes teoretic, datorită dificultății de ^{obținerea} acid 4-nitrotoluen-3-sulfonic.-

Prepararea sărurilor de sodiu a acizilor 4,4'-bis (1,3,5-triazinil-6-amino) stilben-2,2' disulfonici se face prin condensarea C.Cy cu D.A.S. și amine, alcooli, fenoli, mercaptan în orice succesiune dorită, în soluții apoase sau apă-acetonă, în prezența unui agent captator de acid.-

TABEL II.I.

R ₁	R ₂	Domeniul de utilizare
- Cl	- N $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ - CH ₂ -OH	Textile-poliamide
- OCH ₃	-NH-CH ₂ -CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$	Textile, celuloză, poliamide
- OCH ₃	- NH - 	Textile, detergenți, celuloză, poliamide
- NH ₂	- NH - 	Textile, detergenți, celuloză
- NH ₂	- NH - 	Textile, detergenți, celuloză
-NHC ₂ H ₅	- NH - 	Textile, detergenți, celuloză
- NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	- NH - 	Textile, detergenți, celuloză
- NH-CH ₂ -CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$	- NH - 	Textile, detergenți, celuloză
- N $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ CH ₂ -CH ₃	- NH - 	Textile, detergenți, celuloză
- NH-(CH ₂) ₂₋₃ -OCH ₃	- NH - 	Detergenți, celuloză
- N $\begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix}$ O	- NH - 	Detergenți, celuloză
- NH - 	- NH - 	Detergenți, celuloză, poliamide în masă
- N $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH} \end{matrix}$	- NH - 	Textile, detergenți, celuloză, hîrtie
- NH - 	- NH - 	Textile, detergenți, celuloză, hîrtie

Din punct de vedere tehnic este interesantă succesiunea condensării "într-un proces cu o singură treaptă" fără vreo separare a stadiilor intermediare.- [10]

În această ordine de idei, 3 puncte fundamentale necesită o atenție particulară :

1.- Înlocuirea atomului de clor din C.Cy de o grupă bazică este mult facilitată de atomii de azot de înel a nucleelor simetrice triazinice. La 0°C, C.Cy este de aceea, deja susceptibilă la alcôliză și amonoliză ca și la hidroliză.-

Mersul reacțiilor de substituție este determinat nu numai de nucleofilicitatea reactantului bazic ci și de caracterul electrofil al inelului triazinic.-

Așa cum a descoperit Banks, reacțiile de substituție pot fi catalizate de acizi; ionul de trizoniu, deosebit de electrofil este, de fapt, mult mai electrofil decât C.Cy însăși.-

O cataliză acidă este de asemeni posibilă în mediu de reacție apoasă, cu condiția ca reactantul nucleofil să nu împiedice protonarea inelului triazinic. Hidroliza autocatalizată a C.Cy constituie un astfel de exemplu. Din acest motiv, reacțiile C.Cy cu alcooli și aminele aromatice, în special, pot fi catalizate de acizi. De aceea, formarea aril-amino-dicloro-triazinelor va decurge cu atât mai repede cu cât aminele aromatice vor necesita mai puțini protoni.-

Prin contrast, în reacția C.Cy cu aminele alifatice, sensul reacției este determinat într-o mare măsură de caracterul nucleofil al aminei, întrucât o protonare a inelului triazinic, conform Banks, este greu posibilă.-

Pentru a împiedica o posibilă cataliză acidă în substituția atomului de clor în C.Cy prin-OH, -OCH₃ sau-OC₂H₅ spre a da hidroxi și alcoxi-clorotriazine, reacția este cel mai bine a fi condusă în prezența unui mediu captator de acid, preferabil NaHCO₃.-

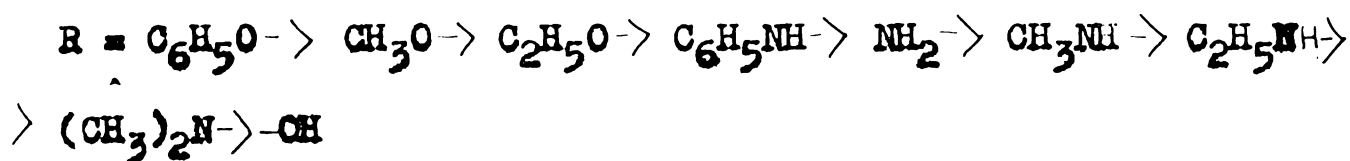
2.- În reacțiile sale cu aminele, la 0°C, C.Cy se comportă în general ca o clorură acidă monofuncțională. Cum totuși o slabă bifuncționalitate a C.Cy nu poate fi complet suprimată, este de așteptat formarea unor mici cantități de acizi cloro-triazinil-amino-stilben-disulfonici cu greutate moleculară mai înaltă, în orice condiții, în reacția C.Cy cu D.A.S.-ul bifuncțional.-

Aceștia, conduc în reacțiile de condensare ulterioare,

la formarea de produși secundari care nu pot fi separați în mod obișnuit și a căror fluorescență proprie poate interfere cu efectul fluorescent al albitorului.-

3.- 4,6-dicloro-1,3,5-triazinele 2-monosubstituite obținute prin reacția C.Cy cu aminele, alcoolii, fenolii, în reacțiile ulterioare, sub formă de cloruri acide, posedă o reactivitate specifică care este mai puțin catalizată de acizi. Aceasta, (reactivitate) depinde în mod deosebit de substituentul R.-

Cum reactivitatea atomului de clor este determinată în cloro-triazine de atracția de electroni a atomilor de azot adiacenți ai inelului, care atracție, este funcție de substituentul R, reactivitatea va descrește în următoarea succesiune:



Reactivitatea atomului de clor în 6-cloro-1,3,5-triazinele 2,4-di-substituite prezintă aceeași ordine de succesiune. Ea descrește într-un astfel de mod încât, de exemplu, 2,4-dimetoxi-6-cloro-1,3,5-triazina reacționează ca un agent de acilare, la temperaturi moderate, în timp ce 2,4-bis(dimetil-amino)-6-cloro-1,3,5-triazina se comportă astfel numai la temperaturi de peste 100°C.-

Din aceste motive, s-a sugerat de numeroși cercetători că reacția primară D.A.S.+C.Cy trebuie să fie eliminată.-

Succesiunea arbitrară la care literatura de patente s-a referit adesea, demonstrează clar că acilarea D.A.S. trebuie să fie efectuată cu un compus clorotriazinic care să fie mai puțin polifuncțional decât C.Cy. Produșii propuși în acest sens sînt :

2-metoxi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina

2-fenilamina-4,6-dicloro-1,3,5-triazina

2-(4-sulfafenilamino)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina

2-(dimetilamina)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina

Reactivitatea lor deservește în succesiunea de la produsul de substituție 2-metoxi-la 2-(dimetilamino). Cu nici unul din agenții de acilare menționați, nici cea mai mică urmă a vreunui produs de condensare format prin reacția ambilor atomi de clor cu D.A.S., nu a putut fi găsită.-

II.2.- PARTEA EXPERIMENTALA LA SINTETIZAREA ALBITORILOR BISTRIAZINILAMINOSTILBENDISULFONICI. [11],[12]

Cele mai reprezentative tipuri din seria bistriazinilaminostilbendisulfonică realizate pe scară industrială pe baza lucrărilor noastre sînt produsele rezultate din condensarea acidului D.A.S.-C.Cy.- anilină și amoniac - sub denumiri comerciale: Stralex HAN-MD., destinat în primul rînd înălbirii hîrtiei și tipul format din condensarea acidului D.A.S.-C.Cy.- acid metanilic și anilină - denumit Stralex MEA., folosit pentru înălbirea țesuturilor celulozice (bumbac, celefibră) prin procedeul epuizării și fulardării și a țesuturilor poliamidice prin epuizare.-

În stabilirea tehnologiei de sinteză a înălbitorilor optici a trebuit să ținem seama de cîteva criterii, care au fost hotărîtoare pentru calitatea produsului finit și anume:

- puritatea produsului
- reproductibilitatea și uniformitatea produsului.

Pentru realizarea primei condiții, hotărîtoare s-au dovedit calitatea și puritatea intermediarilor folosiți, în primul rînd calitatea acidului diaminostilbendisulfonic (D.A.S.).-

Acidul D.A.S. se fabrică în țară încă din 1974 ca intermediar în sinteza colorantului crizofenină.-

Tehnologia după care se realizează produsul tetraclorbis-(triazinilamin)stilbendisulfonic constă în următoarele faze:

- 1.- Sulfonarea paranitrotoluenului
- 2.- Condensarea oxidativă a acidului paranitrotoluensulfonic cu hipoclorit de sodiu și sodă caustică pînă la obținerea acidului 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonic.
- 3.- Reducerea acidului 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonic la acid 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic.
- 4.- Condensarea C.Cy. cu D.A.S.

II.2.1. Obținerea acidului p-nitrotoluensulfonic(PNTS)

Intr-un balon de 2 l se introduce 630 g oleum 20% (6,70 mol SO₃) și se încălzește sub agitare la 25°C.

Se introduce treptat 210 g (1,532 mol) p-nitrotoluen; reacția fiind exotermă, se reglează o creștere progresivă și lentă a temperaturii încât să nu se depășească 68-70°C.

Dacă se observă o creștere bruscă a temperaturii, se oprește adăugarea p-nitrotoluenului pînă la restabilirea regimului termic.

Se lasă masa de reacție în agitare oca 30 minute; în acest interval temperatura atinge 70°C, moment în care se începe încălzirea lentă a masei de sulfonare astfel:

- cînd temperatura din interior începe să crească, se oprește încălzirea pînă cînd temperatura rămîne staționară 1-2 minute

- se reia încălzirea în același mod pînă la atingerea limitei de 93°C, temperatura la care se menține sulfonarea timp de 2-2,5 ore.

Se face proba de verificare a sfîrșitului sulfonării picurînd într-un pahar cu apă fierbinte oca 0,5 cm³ din masa de sulfonare. Soluția obținută trebuie să fie limpede și fără miros de p-nitrotoluen(P.N.T.)

Dacă proba nu e corespunzătoare, se mai menține la 93°C timp de 30 minute și se repetă proba; dacă se consideră necesar se pot adăuga 20 g oleum 20%.

Cînd proba indică terminarea sulfonării se răcește conținutul balonului la 60°C și se transvazează într-un cristalizator peste 600 ml apă cu gheață; transvazarea se face sub agitare continuă și cu răcire exterioară a cristalizatorului, astfel încît temperatura să nu depășească 90°C.

Se răcește conținutul cristalizatorului la 30°C și se filtrează.

Se obțin 420 g acid P.N.T.S cristale umede, ceea ce reprezintă 294 g cristale P.N.T.S uscat ($\eta=90\%$ față de p-nitrotoluen).

II.2.2. Obținerea acidului dinitrostilbendisulfonic(DNS)

Faza de oxidare a acidului P.N.T.S. la acid D.N.S obținut, este o fază cheie în ceea ce privește calitatea acidului DNS obținut, calitate de care depinde posibilitatea de folosire a acidului D.N.S la albitori optici.

Intr-un vas de sticlă de 20 l se introduc 4,860 l apă, apoi 168 g (1,580 mol) sodă calcinată și 294 g (1,70 mol) cristale acid P.N.T.S.

Se încălzește masa de reacție la 45°C pînă la dizolvare completă și se ajustează pH-ul cu soda calcinată la pH=7.

Se agită 30 minute și se determină analitic concentrația în acid P.N.T.S. a soluției obținute.

Concomitent se pregătește soluția de hipoclorit de sodiu de 10% conținut în clor și 1% alcalinitate (hidroxid de sodiu), ceea ce reprezintă 270 g clor activ. din 2700g hipoclorit de sodiu

În funcție de rezultatul analizei soluției de hipoclorit se corectează soluția de hipoclorit de sodiu astfel încît să se atingă concentrația de 5% clor activ și 5% hidroxid de sodiu.

De exemplu pentru un hipoclorit cu o concentrație de 5% clor activ și 1% alcalinitate (NaOH) se introduc în reacție: 248g sodă caustică 100% sub formă de soluție 40% (436 ml) și 2,53 l apă. Se agită 30 minute.

Final deci soluția de hipoclorit conține 270 g (38 mol) clor activ și 270 g hidroxid de sodiu. Masa totală a soluției: 5850 g adică 5216 ml.

Se trece apoi la condensarea oxidativă a acidului PNTS.

Peste soluția de sare de sodiu a acidului PNTS, încălzită la 50°C se introduce sub formă dispersată ("în ploaie") jumătate din soluția de hipoclorit de sodiu treptat în cca 1 oră.

Apoi se introduc în cca 30 minute, 140g (3,5 mol) sodă caustică 100% sub formă de soluție 40% ceea ce reprezintă cca 246 ml soluție, introducerea sodei făcîndu-se în timp ce se continuă adăugarea soluției de hipoclorit de sodiu.

În ansamblu, introducerea soluției de hipoclorit de sodiu durează cca 2,5 ore, timp în care temperatura din vas se menține la 50-55°C.

Se lasă apoi masa de reacție fără agitare timp de încă 4 ore pornind agitarea doar din oră în oră pentru a lua probă pentru determinarea clorului activ rămas în masa de reacție.

Se pornește agitarea și se menține ca atare timp de încă 4 ore la 50-55°C pînă cînd conținutul de clor activ scade la 2 g/l.

Scăderea clorului activ din masa de reacție trebuie analizată din oră în oră deoarece în lipsa lui, se formează un colorant parazitar-galben stilbenic - care impurifică acidul diamino-stilbendisulfonic (acid D.A.S).

Pe toată durata reacției, de la începerea introducerii hipocloritului, temperatura se menține 50-55° încălzind sau răcind masa de oxidare (cu gheață în interior) după caz.

Se precipită acidul D.N.S introducând 1560 g clorură de sodiu—ceea ce reprezintă 12% față de volum—și 900 g gheață pentru a coborî temperatura la 40°C.

Se mai agită 3 ore și se lasă masa de reacție în decantare timp de max. 4-5 ore, apoi se separă apele și se filtrează.

Se spală de două ori pe filtru cu câte 400 ml saramură 15%.

În urma condensării oxidative se obțin 140 g produs cristalin, acid D.N.S ($\eta = 70\%$).

Rețeta descrisă mai sus a fost concepută pe baza unei indicații de literatură, [10] redată mai jos:

Se oxidează o soluție 1:20 de acid P.N.T.S sare de sodiu și 3% NaOH cu o soluție de hipoclorit de sodiu cu un conținut de 5% clor activ și 5% sodă caustică la temperatura de 50-55°C pînă cînd conținutul de clor activ rămîne max. 2 g/l.

În final se răcește cu gheață în interior la 40°C și se precipită cu 15% sare față de volum; se decantează, se sifonează apele la canal și cristalele se filtrează.

Randamentul este aprox. 70%.

Pentru punerea la punct a acestei tehnologii nu au fost necesare prea multe variații de parametri, deoarece indicațiile sînt suficient de precise, singurii parametri neprecizați fiind timpul de introducere al soluției de hipoclorit și cantitatea de clor necesară.

Pentru stabilirea valorilor optime ale acestor parametri s-au făcut cîteva încercări variînd mai întîi cantitatea de clor activ introdusă și menținînd constant timpul de introducere a soluției de hipoclorit, sfîrșitul condensării fiind marcat de conținutul cu clor activ al masei de reacție (max. 2g/l).

Indicații asupra cantității de clor activ necesar unei oxidări optime, ne-a furnizat observația că folosind o cantitate insuficientă, masa de reacție, rămînea fără clor după cca. 2-3 ore de oxidare, iar folosind o cantitate prea mare, în final menținînd regimul de temperatură 50-55°C clorul activ remanent depășea concentrația de 2g/l chiar după 8-10 ore de oxidare.

Cantitatea corectă de clor s-a stabilit scăzînd din cantitatea inițială de clor activ din hipocloritul de sodiu introdus, cantitatea de clor activ remanent după 8-10 ore de reacție.

S-a stabilit astfel cantitatea optimă de clor activ ca fiind 5,4 moli pentru 1 mol de acid P.N.T.S; iar timpul de introducere 3 ore.

In tabelul alăturat se poate urmări cum au influențat variațiile acestor parametri asupra calității produsului finit(acid 4,4'-diaminestilben-2,2'-disulfonic), la cele mai reprezentative sinteze.

Inițial cantitatea de clor activ necesar precum și timpul de introducere a soluției de hipoclorit de sodiu au fost luate din literatură [13]:

Tabel II.II

Nr. crt.	Parametrul variat	Cant.de ac.PNTS moli	Cant.de moli	Timp de introducere sol. NaOCl	Calitate Vopsi-Croma-tograf	Observatii
1.	Cant.de Cl	1,3	7	3h	Galben	Are ac. PNTS și dibenzil Masa a rămas fără Cl.
2.	Cant.de Cl.	1,3	10	3h	Corect	Corect Final 5,5g/1Cl nu decantează
3.	Cant.de Cl.	1,3	8	3h	Corect	Corect Final 3,3g/1Cl
4.	Cant.de Cl.	1,3	7,6	3h	Corect	Corect Final 1,8g/1Cl.
5.	Timpul de introducere al sol.NaOCl.	1,3	7,6	2h	Galben	Are dibenzil Masa precipită în timpul oxidării
6.	Timpul de introducere al sol NaOCl.	1,3	7,6	4h	Slab gălbui	Dibenzil cant. mică Masa rămâne fără Cl. în timpul introducerii
7.	Timpul de introducere al sol.de NaOCl.	1,3	7,6	3,5h	Corect	Corect -

In funcție de inconvenientele apărute s-a variat întâi cantitatea de clor activ introdusă și după determinarea acesteia la o valoare optimă s-a variat timpul de introducere a soluției de hipoclorit.-

Din încercarea descrisă la punctul 1 (Tabel II.II) a rezultat că introducând în rețeta descrisă, cantitatea de hipoclorit și timpul de introducere a acesteia conform [10],

după o oră de la terminarea introducerii soluției de hipoclorit masa de reacție se înroșește intens iar analiza clorului activ indică lipsa acestuia.-

In lipsa clorului, s-a produs condensarea alcalină neoxidativă a acidului P.N.T.S. care conduce la obținerea unor coloranți stilbenici, Micado sau Curçumină.-

Încercarea cuprinsă la Tabelul II.II, demonstrează că introducând 7,7 moli clor activ pentru 1 mol acid P.N.T.S., excesul de clor de 5,5g/l se menține și după 10 ore de regim de la terminarea introducerii soluției de hipoclorit de sodiu.-

Ținând cont de dificultățile întâmpinate la filtrarea acidului D.N.S. s-a continuat șirul experiențelor scăzând cantitatea de clor introdusă la 6,1 și apoi la 5,4 moli clor pentru 1 mol acid P.N.T.S.-

S-a variat apoi timpul de introducere a soluției de hipoclorit conform tabelului următor stabilindu-se ca durată optimă 3-3,5 ore. In tabelul II.III se poate urmări și variația randamentului în funcție de parametrii studiați.-

Tabel II.III

Nr. ord.	Parametrul variat	Raport molar ac. PNTS/Cl.	Timp de introducere al sol. NaOCl	Randament față de PNTS	Observații
1.	Cant. de Cl.	1:5,3	3h	63%	Se pierde PNTS și colorant stilbenic în filtrat
2.	"	1:7,7	3h	50%	Se pierde ao. DNS și ao. PNTS în filtrat
3.	"	1:6,1	3h	62%	"
4.	"	1:5,4	3h	70%	Se pierde f. puțin DNS și PNTS
5.	Timpul de introd. al sol. NaOCl.	1:5,4	2h	70%	Prod. necoresp. calitativ
6.	"	1:5,4	4h	65%	"
7.	"	1:5,4	3,5h	68%	Prod. coresp.

Stabilind un bilanț de materiale pentru fiecare din cele 7 încercări expuse, rezultă că și coloranții stilbenici formați în timpul condensării oxidative dau prin reducere amine. Aceste amine se dozează și se exprimă ca acid P.N.T.S. în- tocmai ca și acidul D.N.S., astfel încât prin însumarea lor cu acidul D.N.S. exprimat ca acid P.N.T.S. se regăsește cantitatea inițială de acid P.N.T.S. luat în lucru.-

Randamentul indicat de literatura [10] este 93%, iar încercările executate au condus la o valoare de 70% cu foarte mici variații, ceea ce pledează pentru reproductibili- tatea rețetei stabilite.-

Tabel II. IV.

Nr.	Raport molar ac.PNTS/Cl.	Clor nere- aționat	Calitate	Randament față de ac.PNTS
1.-	1:5,4	1,8	coresp.	70%
2.-	1:5,4	1,3	"	73%
3.-	1:5,4	1,7	"	69%
4.-	1:5,4	1,8	"	71%
5.-	1:5,4	2,0	"	70%
6.-	1:5,4	0,8	"	71%
7.-	1:5,4	1,9	"	68%
8.-	1:5,4	1,0	"	70%

Controlul calitativ al produsului se execută prin vopsirea unei jurubițe de bumbac alb în condițiile de vopsire pentru un colorant direct; bumbacul trebuie să rămână alb, îngăl- benirea lui indicând prezența coloranților stilbenici menționați mai sus.-

Pentru stabilirea celorlalte impurități se execută un colorant azoic obținut prin reducerea cu zinc și acid clor- hidric a acidului D.N.S. urmată de cuplarea alcalină cu acid H, calitate p.a.-

Colorantul se cromatografiază pe hîrtie Watman 1 fo- losind 5g citrat de sodiu, 150 ml amoniac sol.25%, 100 ml apă, -ca eluent.

.. // ..

ANALIZA CROMATOGRAFICA DE ACID p NTS

1.- Acid p NTS - redus, diazotat și cuplat cu acid H

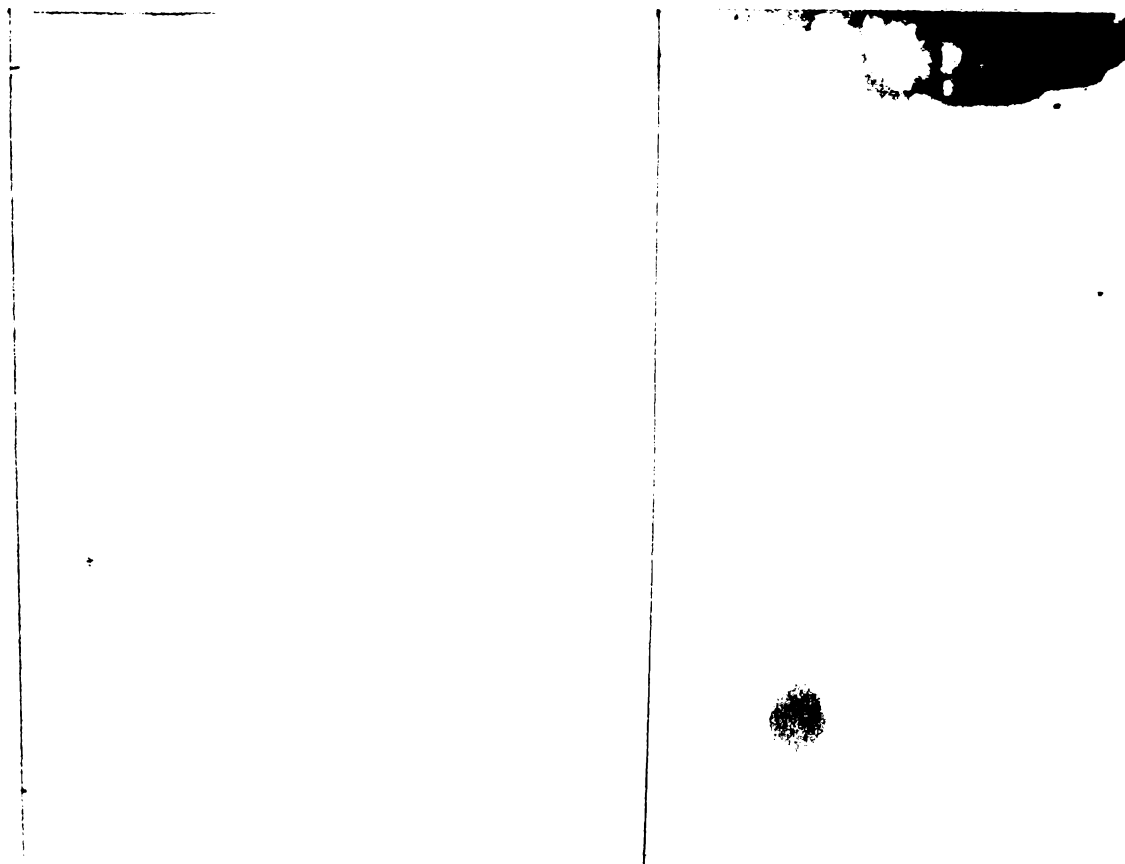
2 și 3 Iden, în timpul reacției de obținere a acidului DNS. Se observă scăderea conținutului în acid p NTS și creșterea cantității de acid DNS (respectiv DAS după reducere)

SECRET
DIRECȚIA
DISTRIBUȚIEI
ȘI MĂȘOARA
TEHNICĂ CENTRALĂ

ANALIZA CROMATOGRAFICA A REACTIEI DE OBTINERE A
AC. DNS

- 1.- produs finit (recus și cuplat) într-o reacției prost condusă - în care ac. DNS s-a eliminat prin filtrare și este prezent numai produsul dibenzilic
- 2.- produs finit acid DNS (recus și cuplat) cu un mic conținut de produs dibenzilic
- 3.- produs finit într-o reacție condusă în mod corespunzător

ANALIZE CROMATOGRAFICE DE ACID DNS



- 1.- Acid DNS - ca atare, cu caracteristici corespunzătoare
- 2.- Acid DNS cu conținuturi variabile de coloranți stilbenici ca mikado, curcumină, etc.

APLICARI PE SUPORT TEXTIL (TESATURA BUMBAC)
DE ACID DNS

Produs cu caracteristici
normale rezultat din
sinteze corespunzătoare

Sinteze necorespunzătoare)

- se observă conținuturi

variabile în coloranți

stilbenici ca: mikado,

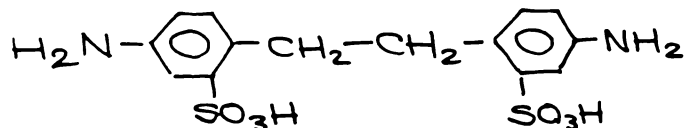
curcumină, etc. -

acid DNS = acid dinitro-
stilbendisulfonic

INSTITUTUL POLITEHNIC

Cromatograma uniprodus corespunzător indică la strat un colorant albastru unitar cu oel mult urme dintr-un colorant roșu care eluează îndepărtându-se mult de colorantul principal și care reprezintă urmele de acid P.N.T.S neoxidat.-

Prezența în cromatograma a unui colorant roșu-violet care eluează în imediata apropiere a colorantului principal indică prezența colorantului dibenzilic cu următoarea structură:



predus foarte nedorit pentru fabricarea albitorilor optici, deoarece duce la substanțe parazitare nefluorescente din cauza întreruperii conjugării dintre nucleeele aromatice.-

Această situație are drept urmare diluarea albitorului optic.-

II.2.3.- Obținerea acidului 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic(D.A.S.)

Intr-un balon de 1,5 l se introduce 900 ml apă, 140g acid D.N.S 100% și c.ca 19,5 ml acid clorhidric astfel încât pH-ul suspensiei de acid D.N.S să atingă valoarea 6,5. Se încălzește la 80°C sub agitare.-

Concomitent într-un vas de 4 l cu agitare și condensator de reflux, se introduce 1750 ml apă, 203g span de fontă (3,62at. gram). Se încălzește la fierbere timp de 1h și se adaugă apoi 33,7g (0,923mol) acid clorhidric soluție 32% și 424g acid acetic glacial. Se continuă încălzirea încă 30 minute după care se începe introducerea în fir subțire timp de circa 4 ore a suspensiei de acid D.N.S menținută în tot acest timp la 80°C.-

Pe toată durata celor 4 ore se continuă fierberea și agitarea, se controlează ca pH-ul să se mențină la 5,5-6 și se verifică permanent ca aureola unei picături din masa de reducere pe hirtia de filtru să fie incoloră iar la contactul cu o soluție de sulfură de sodiu să dea o colorație neagră, aceasta indicând prezența sarurilor de fier în soluție.-

.. // ..

După terminarea introducerii suspensiei de acid D.N.S se menține la reflux încă o oră și se verifică din nou respectarea parametrilor și condițiilor descrise anterior (aureola incoloră, pH-ul 5,5-6, etc).-

După terminarea reducerii se introduce în vasul de reducere 3-4g cărbune activ și se fierbe 30 minute după care se începe precipitarea sărurilor de fier cu 60,5g (0,570 ml) carbonat de sodiu până la pH 7,5-8 astfel încât o picătură de sulfură de sodiu să nu dea colorație neagră sau verzuie la contactul cu aureola aminosoluției.-

După terminarea precipitării sărurilor de fier se oprește agitarea, suspensia se lasă în decantare 30 minute și apoi se filtrează șlamul de fier, colectând filtratul galben-verzui.-

Pentru a evita pierderile de aminosoluție în șlamul de fier, se spală pe filtru cu o soluție fierbinte de 1,4 l apă și 7,5g carbonat de sodiu colectând apele de spălare în același vas cu soluțiile principale.-

Se obțin astfel aproximativ 4 l soluție de circa 30g/l concentrație, ceea ce reprezintă 120g acid D.A.S 100%.-

Soluția de acid D.A.S se precipită cu 100g acid clorhidric 32% care se adaugă încet, sub agitare evitând spumarea, până la atingerea pH-ului acid la Congo (pH 3,5).-

În urma filtrării se obțin 500g acid D.A.S ca acid liber (produs umed, de concentrație aproximativ 20%) ceea ce reprezintă 100g acid D.A.S 100%. Randament 69%, față de acid D.N.S.-

Considerații asupra sintezei acidului diamincstilben-disulfonic.

În timpul reducerii se realizează transformarea grupelor NO_2 și $-\text{N}=\text{N}-$ în grupe $-\text{NH}_2$ pentru toate impuritățile existente în acidul DAS și care provin de la faza de oxidare.-

Aceasta constituie, putem spune, secretul obținerii unor albitori optici de calitate.-

Subliniind faptul că derivatul dibenzilic care ia naștere la oxidare în cazul în care condensarea nu este condusă corect, este o impuritate foarte nedorită în fabricarea în albitorilor optici și-a încercat purificarea acidului DAS dar fără reușită.-

S-a constatat că prin spălări repetate a pastei de acid DAS cu apă acidulată cu HCl derivatul dibenzilic rămâne în pastă alături de acidul DAS.-

S-a încercat precipitarea acidului DAS, din soluția cu pH=7,5, la diferite pH-uri și anume: pH=4, pH=4,5, pH=5.-

Separarea completă a acestei impurități nu a reușit, ci pe măsura creșterii pH-ului la precipitare, s-au obținut paste de acid DAS cu conținut mai mic de derivat dibenzilic și filtrate care pe lângă conținutul mare de derivat dibenzilic au marcat și importante pierderi de acid DAS.-

Concluzii definitive s-au tras în urma realizării unor probe de albitori optici și anume încercările s-au efectuat pe produsul Stralex HAN a cărei tehnologie este bine pusă la punct și se produce în cantități foarte mari.-

S-au executat în paralel probe cu acid DAS pur produs al firmei Hoechst și cu acid DAS producție proprie de diferite calități funcție de conținutul în impurități.-

Albitorii optici executați cu acid DAS preparat conform tehnologiei corecte (cromatogramă unitară conform celei anexate la pag. 33) și cu produsul străin nu diferă nici din punctul de vedere al calității nici al randamentului, uneori obținându-se chiar produs mai bun cu intermediarul Sintofarm.-

Probele executate cu acid DAS cu un conținut de acid PATS sînt corespunzătoare calitativ, însă au randament cu atât mai scăzut cu cît conținutul în acid PATS este mai mare, explicația fiind că acidul paraaminotoluensulfonic participă la toate reacțiile odată cu acidul DAS, însă produsul obținut cu această impuritate este foarte solubil și pleacă odată cu apele de filtrare și spălare a albitorului optic.-

Calitatea produsului obținut nu este afectată cu nimic, avînd și concentrația și puritatea unui produs normal.-

Probele executate cu acid DAS cu un conținut de derivat dibenzilic, sînt cu atât mai diluate, cu cît cantitatea de derivat dibenzilic în acid DAS este mai mare.-

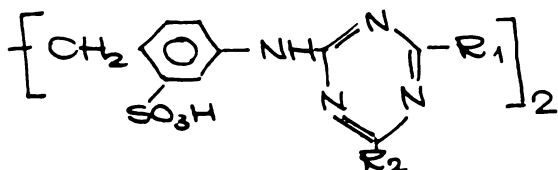
S-a mers în continuare la prepararea unui albitor optic cu acid DAS cu un conținut de circa 8% derivat dibenzilic (apreciere cromatografică) iar albitorul realizat cu acest produs a fost atât de diluat încît a produs numai o vagă fluorescență a materialului tratat.-

.. // ..

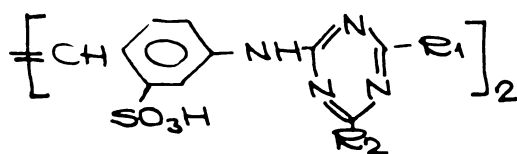
Explicația este că și derivatul dibenzilic participă la toate reacțiile odată cu acidul DAS însă produsul obținut cu derivat dibenzilic nu este un albitor ci un produs de culoare albă care diluează albitorul optic și spre deosebire de produsul obținut cu acid paraaminotoluensulfonic, acesta are o solubilitate asemănătoare cu a albitorului obținut și îl însoțește pe acesta în toate operațiile încercate pentru purificare.-

In concluzie, un acid DAS cu derivat dibenzilic nu este apt pentru utilizare la fabricarea albitorilor optici.-

Produs necorespunzător:



Produs corespunzător:



II.2.4.- Condensarea C.C. cu acid DAS

Această fază este comună în obținerea albitorilor HAN, MD, și DPA.

Intr-un balon de 5 l cu agitare și plinie de picurare, se introduce 120g apă, 100g gheață bine mărunțită și spălată, 150g clorură de cianuril 10% (0,813 mol clorură de cianuril). Se lasă amestecul în repaus 30 minute și apoi se agită 1 oră, după care se verifică dacă dispersarea clorurii de cianuril este completă (masa de reacție omogenă, lăptoasă, lipsită de granule de clorură de cianuril).-

In acest caz, se începe introducerea a 150g acid DAS 10% sub forma unei soluții slab alcaline (pH 7-7,5) reglind debitul de picurare în funcție de pH și temperatură.-(0,405 mol DAS)

In momentul introducerii, soluția de sare de sodiu a acidului DAS are temperatura 35-40°C iar masa de reacție 0-2°C, dar pe măsură ce se picură soluția de acid DAS (sare de sodiu), temperatura crește la 8-10°C, valoarea optimă pentru condensarea I-a.-

pH-ul masei de reacție trebuie să fie 6,5±0,5 dar nu trebuie să depășească în niciun caz 7. Un pH sub 6 nu dău-

nează, de aceea este preferabil să se aștepte întâi scăderea pH-ului în timpul picurării, și la sfârșit să se corecteze la valoarea optimă cu o soluție 10% de carbonat de sodiu.-

Picurarea soluției de acid DAS sare de sodiu durează 2-3 ore, iar după ajustarea pH-ului la 6,5-7 se mai menține încă o oră sub agitare.-

Se face controlul sfârșitului primei condensări pe o hîrtie de filtru cu o picătură din masa de reacție, care se acidulează cu o picătură de acid clorhidric și se picură nitrit de sodiu N/l pentru a diazota acidul DAS nereacționat conținut în picătura luată ca probă. Se adaugă apoi o picătură de apă, o picătură de acid sulfamic (care distruge excesul de nitrit de sodiu nereacționat) și apoi se face o cuplare alcalină în aureola astfel obținută turnînd peste hîrtia de filtru o soluție apoasă foarte alcalină de acid H și carbonat de sodiu.-

Dacă condensarea I decurge corespunzător, pe hîrtia de filtru nu trebuie să apară o colorație albastru intens datorată acidului DAS necondensat și deci disponibil pentru cuplarea alcalină cu acid H.-

În caz contrar, dacă apare colorația albastră se mai menține 30 minute la 10°C ajustînd pH-ul la 7 cu soluția 10% carbonat de sodiu. Se consumă în total în reacție 120 ml soluție carbonat de sodiu și se face din nou proba pe hîrtie de filtru.-

Considerațiuni asupra condensării I-a

S-a stabilit că sinteza de condensare este influențată de temperatură, și în acest sens s-a determinat acest parametru lucrîndu-se în intervalul 0-15°C.-

La 0-5°C condensarea durează 4-6 ore, iar la 12-15°C viteza crește foarte mult, ajungîndu-se repede în mediu foarte acid cînd șarja se roșește, produsul devenind necorespunzător chiar la ajustarea pH-ului. S-a stabilit temp. optimă de reacție 8-10°C.-

pH-ul s-a fixat ca optim $6,5 \pm 0,5$ și stabilizarea lui se realizează prin adăugarea în soluția de DAS a 75% din Na_2CO_3 necesar reacției.-

.. // ..

Raportul molar între reactanții CCy + DAS și apă este 1:15 o parte din apă introducându-se sub formă de gheață cu dublul scop de a dispersa clorura de cianurii și de a se respecta temperatura de proces.-

Din cauza fluorescenței soluției există o diferență între pH-ul indicat de pH-metru și hîrtia indicatoare. Astfel pH-metrul indică pH=8 iar hîrtia indicatoare pH=6. Bineînțeles că în aceste condiții se impune pH-metrul.-

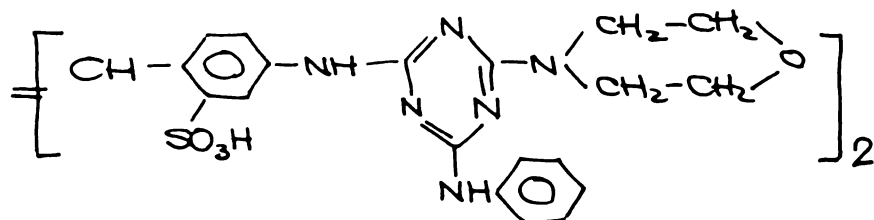
Produsul obținut din condensarea I-a nu se izolează prelucrându-se în continuare în mod diferit, după tipul de albitor ce urmează a fi sintetizat.-

II.3. Sinteza albitorilor optici bistriazinilaminostilbendisulfonici

II.3.1.- Sinteza albitorului optic de tip Stralex MD

Se condensează 2 moli de CCy cu un mol de DAS, 2 moli de morfolină și 2 moli de anilină.-

Produsul are formula de structură:



-condensarea I-a

Este descrisă la pag. 39

-condensarea II-a

Condensarea produsului bireactiv cu morfolină

Intr-un balon de 5,5 l cu agitator și plinie de picurare se introduce produsul de reacție de la condensarea I-a și 87 ml morfolină de 98% conc. (d=1,000) adică 87g (1 mol) morfolină 100%.-

Se pornește încălzirea masei de reacție pînă la 45°C, treptat în decurs de 1-1,5 ore și se menține apoi la 45°C sub agitare 2 ore după care se consideră condensarea terminată.-

.. // ..

Din reacție rezultă acid clorhidric care se neutralizează la sfârșitul reacției cu aproximativ 150 ml soluție carbonat de sodiu 10% pînă la atingerea pH-ului 6-6,5.-

În cazul în care după 2 ore de condensare pH-ul rămîne constant se consideră reacția terminată și se filtrează masa de reacție de eventuale impurități solide.-

-Condensarea III-a

Condensarea produsului monoreactiv cu anilină

Filtratul de la Condensarea II-a se transvazează într-un vas de 12 l prevăzut cu agitator și condensator de reflux și i se adaugă 150,8g (1,62 mol) anilină 100% reprezentînd un exces de 100% pentru preluarea acidului clorhidric rezultat din condensare.-

Se încălzește pînă la 60°C, în 60 minute, apoi se continuă încălzirea pînă la 80°C în circa 30 minute și în final se ridică temperatura la 95°C foarte lent, în aproximativ 15 minute pentru a evita smolirea masei de reacție.-

Se menține 1,5-2 ore la 95°C la reflux.-

Se trece la răcirea produsului de reacție adăugînd 1200g gheață, pînă la temperatura de 70°C, moment în care se toarnă în vas circa 190 ml acid clorhidric (conc. 32%) pentru ajustarea pH-ului la 4-4,5 slab acid la Congo.-

Se măsoară volumul suspensiei și se introduce la 70°C, o cantitate de clorură de sodiu echivalentă cu 15% față de volumul de reacție, adică aproximativ 1400g.-

După încă 45 minute de agitare se filtrează și se spală pe filtru cu osaramură acidulată obținută din 500 ml apă, 5-6 ml acid clorhidric 32% și 50g clorură de sodiu.-

Se obțin 800g albitor optic de tip Stralex MD, pastă umedă.-

-uscarea produsului

Uscarea produsului se face la 100-105°C timp de 48 ore obținîndu-se 292g (0,324 mol) produs uscat. Randament 80% față de acidul DAS.

-tipizarea produsului

Produsul se tipizează cu 50% carbonat de sodiu și față de amestecul obținut, cu 10% sulfat de sodiu și cu 10% uree.

.. // ..

STRALEX MD

TESATURA BUMBAC
NEINALBITA OPTIC

TESATURA BUMBAC
INALBITA OPTIC 1% MD

HIRTIE FILTRAK
NEINALBITA OPTIC

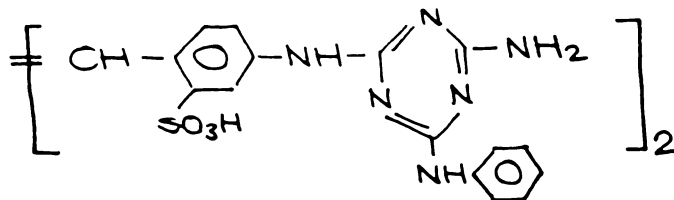
HIRTIE FILTRAK
INALBITA OPTIC 1% MD

REBYTUPH...
Y...
BISU...

II.3.2.- Sinteza albitorului optic de tip Stralex HAN

Se obține prin condensarea a 2 moli de clorură de cianuril cu un mol de acid DAS, 2 moli amoniac și 2 moli anilină.-

Are formula de structură



-Condensarea I-a

Este descrisă la pag.39

-Condensarea II-a

Condensarea produsului bireactiv cu amoniac.

Intr-un balon de 5,5 l cu agitator și pînă de picurare se introduce 250g gheață, 15 ml (0,209 mol) amoniac soluție, apoi se transvazează masa de la condensarea I-a și se introduce restul de 221 ml (3,080 mol) amoniac soluție 27%.

Se încălzește la 45⁰C treptat, în timp de o oră

Se menține la 45⁰C sub agitare încă 2 ore și se ajustează cu acid clorhidric 32% pînă la pH=6-6,5 (se introduce mai întîi 120 ml acid clorhidric, se omogenizează, apoi se reglează fin la pH 6-6,5 cu c.ca 40 ml acid clorhidric).

Dacă după o oră pH-ul rămîne constant, se trece masa de reacție la condensarea III-a.-

- Condensarea III-a

Condensarea produsului monoreactiv cu anilină.

Intr-un balon de 12 l cu agitator și condensator de reflux se transvazează masa de la condensarea II-a și se adaugă 150,8 g (1,62 mol) anilină și se începe încălzirea la 60⁰C (mai repede), apoi încet pînă la 80⁰C și apoi pînă la 95⁰C foarte lent pentru a evita amolirea produsului.-

Se menține la reflux la 95⁰C 2 ore, apoi se răcește introducînd 180g gheață.-

Se acidulează pînă la pH=4-4,5 (slab acid la Congo) cu 240 ml acid clorhidric și se precipită produsul la 70⁰C adăugînd 1650g clorură de sodiu, ceea ce reprezintă circa 15% față de volumul de 1l l al masei de reacție.-

Se mai agită o oră, se filtrează și se spală pe filtru cu o soluție de 500 ml apă și 5-6 ml acid clorhidric 32%.-

Se obțin 900g pastă de albitor optic de tip Stralex HAN.-

Uscarea produsului

Uscarea pastei de albitor optic se face la 100-105⁰C timp de 48 ore obținîndu-se 259g (0,336 mol) produs finit- randament 83% față de acidul DAS.-

Tipizarea produsului

Tipizarea se face cu carbonat de sodiu și față de amestecul obținut se mai introduce 10% sulfat de sodiu și 10% uree.-

259g	albitor optic de tip Stralex HAN
130g	carbonat de sodiu
39g	sulfat de sodiu
39g	uree

Total 467g produs tipizat

TESATURA BUMBAC
NEINALBITA OPTIC

IDEM INALBITA OPTIC
CU 0.75% HAN

TESATURA POLIAMIDA
NEINALBITA OPTIC

IDEM INALBITA OPTIC
CU 0.5% HAN

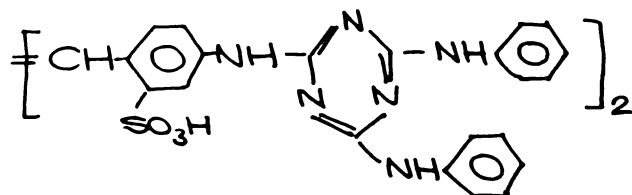
HIRTIE FILTRAK
NEINALBITA OPTIC

IDEM INALBITA OPTIC
CU 0.7% HAN

II.3.3.-Sinteza albitorului optic de tip Stralex DPA

Se obține prin condensarea a 2 moli CCy cu un mol acid DAS și 4 moli anilină.-

Are formula de structură:



-condensarea I-a

Este descrisă la pag.

-condensarea II-a și a III-a

Intr-un balon de 7 l se transvazează masa de reacție de la condensarea I-a (temperatura maximă în timpul transvazării 12°C) și se adaugă 100,4g(1,08 mol)anilină pentru condensarea II-a.-

Se ridică temperatura la 45°C și apoi se introduce restul de încă 100,4g(1,08 mol)anilină,continuuând încălzirea până la 95°C,menținând apoi circa 30 minute această temperatură.-

Se lasă să se răcească de la sine la 80°C,se acidulează până la pH 3(puternic acid la Congo)cu 53 ml acid clorhidric 32%.-

Temperatura finală 75-80°C,volum final aproximativ 4,7 l.-

Se mai agită 30 minute,se mai verifică pH-ul - care trebuie să rămână puternic acid la Congo - și se filtrează sau se centrifughează.-

Se spală pe filtru(centrifuga)cu 1000 ml apă.-

Se obțin 650g produs umed.-

-Uscarea produsului

Se usucă în 24-30 ore, obținându-se 270g albitor optic de tip Stralex DPA uscat,seea se conduce la un randament de 75%.-

-Tipizarea produsului

Se tipizează 1:1 cu carbonat de sodiu anhidru obținându-se 540g produs tipizat.-

STRALEX DPA

TESATURA BUMBAC
NEINALBITA OPTIC

TESATURA BUMBAC
INALBITA OPTIC 1%DPA

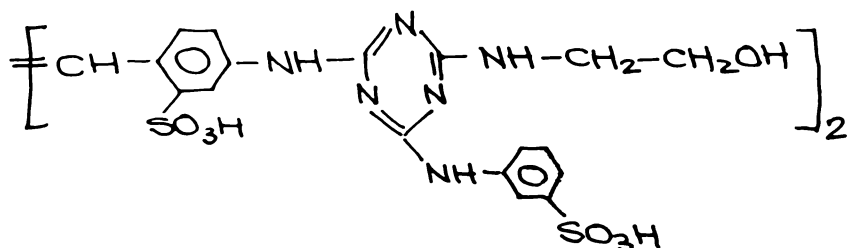
HIRTIE FILTRAK
NEINALBITA OPTIC

HIRTIE FILTRAK
INALBITA OPTIC 1%DPA

II.3.4.- Sinteza albitorului optic de tip Stralen

Se obține din condensarea a 2 moli CCy cu 2 moli acid metanilic urmată de condensarea celor 2 moli de produs monocondensat formați cu 1 mol acid DAS și apoi condensarea produsului format cu 2 moli monoetanol amină.-

Are formula de structură:



-Dizolvarea acidului metanilic

Intr-un vas de 1,5 l se introduc 600 ml apă și 20g carbonat de sodiu, apoi sub agitare se introduc 173g(1 mol) acid metanilic și cu, aproximativ 26g sodă calcinată. Se ajustează pH-ul la 6-6,5.-

-Condensarea I-a

Intr-un balon de 7 l se introduc 800 ml apă, 700g gheață bine mărunțită și spălată, 200g clorură de cianuril 97% adică 194g(1,05 mol) produs pur.-

Se mai adaugă 200g gheață mărunțită.-

Se lasă în repaos circa 30 minute și se agită o oră pentru dispersarea clorurii de cianuril(pînă la dispariția granulelor de clorură de cianuril și aspect omogen-lptos).-

Se începe introducerea sării de sodiu a acidului metanilic preparată anterior; operația durează o oră timp în care pH-ul se lasă să scadă ajungînd la pH=3 (puternic la Congo) din cauza punerii în libertate a acidului clorhidric în timpul condensării.-

Se diluează apoi cu 3 l apă, fără ca temperatura să depășească 15°C (se adaugă gheață dacă e necesar).-

Se verifică sfîrșitul condensării lăsînd să cadă pe o hîrtie de filtru întîi o picătură din masa de reacție, apoi o picătură de nitrit de sodiu; se lasă și o picătură de apă în același loc și apoi o picătură de acid sulfamic pentru a distruge excesul de nitrit.-

Se execută pe aceeași hîrtie de filtru o cuplare alcalină cu acid H.-

Dacă în mediul de reacție mai există acid metanilic nereacționat, pe hîrtia de filtru se obține o colorație roșie-

violetă corespunzătoare colorantului acid metanilic diazotat cuplat cu acid H.-

Deci condensarea I-a se consideră terminată în momentul când pe hîrtia de filtru nu apare nicio colorație, sau o colorație roz foarte slab. Se filtrează soluția.-

-Dizolvarea acidului DAS

Intr-un vas de 2 l se introduc 800 ml apă, 50g (0,470 mol) carbonat de sodiu și sub agitare 180g(0,435 mol) acid DAS 100% sub formă de pastă de conc. 20%.-

Se mai introduc 50g carbonat de sodiu pentru dizolvarea completă a acidului DAS și se încălzește soluția la 45' și se filtrează de impurități insolubile.-

-Condensarea II-a

Intr-un balon de 10 l cu agitator, peste soluția filtrată de la Condensarea I-a se transvazează soluția filtrată de acid DAS sare de sodiu în care se dizolvă 500g acetat de sodiu cristale.-

Se menține la 20-25⁰C timp de circa 2 ore după care se face proba pentru sfîrșitul condensării picurînd 0,1 ml din masa de condensare pe o hîrtie de filtru.-

Se diazotează cu nitrit de sodiu(mediu acid) și se execută o cuplare alcalină cu acid H pe hîrtia de filtru.-

Dacă în masa de reacție(decă și în picătura luată ca probă) nu mai există acid DAS nereacționat, în urma cuplării nu va apărea colorația albastră specifică și se poate trece la precipitarea produsului bicondensat, introducînd clorură de sodiu 20% față de volumul existent(aproximativ 1600g clorură de sodiu).-

Se mai agită 30 minute și se filtrează suspensia fină roz deschis de produs bicondensat.-

- Condensarea III-a

Intr-un balon de 9 l cu agitator și condensator de reflux se introduc 6000 ml apă și 2000g pastă de produs bicondensat. Se agită 30 minute, se adaugă 122g (2 moli) mono-etanolamină și se ridică temperatura la 95-100⁰C menținînd reacția la reflux 30-60 minute.-

Se filtrează de impuritățile insolubile și soluția se introduce într-un vas de 12 l unde se răcește la 25⁰C

.. / / ..

și se precipită prin adăugarea a 1400g clorură de sodiu, ceea ce reprezintă un procent de 25% față de volumul soluției.-

Se obțin după uscare 389g (0,433 moli) produs finit de tip Stralex MEM corespunzător unui randament de 89%.-

Se tipizează cu 150g uree.-

STRALEX MEM

PANGLICA ELASTICA:
BUMBAC CRUD

IDEM INALBITA CHIMIC
SI OPTIC-MEM-0,75%

PANGLICA VISCOZA:
CRUDA

IDEM INALBITA CHIMIC
SI OPTIC -MEM 1%

HIRTIE FILTRAK
NEINALBITA OPTIC

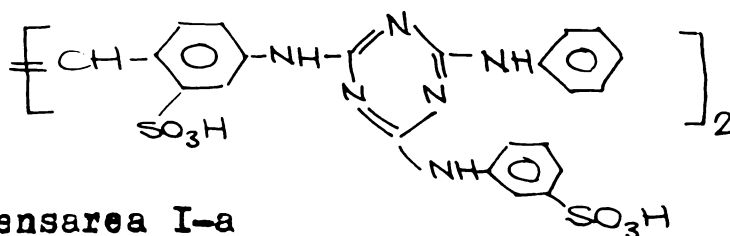
HIRTIE FILTRAK
INALBITA OPTIC 0,7% MEM

INSTITUTUL S. I. I. I. I.
BUCURESTI
1953

II.2.5.-Sinteza albitorului optic de tip Stralex MEA

Se obține prin condensarea a 2 mol CCy cu 2 mol acid metanilic urmată de reacția cu 1 mol acid DAS și de condensarea cu 2 moli anilină.-

Are structura :



-Condensarea I-a

Este descrisă la pag.49

-Dizolvarea acidului DAS

Intr-un vas de 2 l cu agitator se introduce 800 ml apă, 50g(0,47mol)carbonat de sodiu și sub agitare 180g(0,486mol) acid DAS 100% sub formă de pastă de conc.20%.-

Se mai adaugă 50g(0,47mol)carbonat de sodiu pentru ajustarea pH-ului la 6,5-7 și dizolvarea completă a acidului DAS.-

In același scop se încălzește masa la 45°C.-

-Condensarea II-a

Intr-un vas de 10,5 l peste soluția filtrată de la condensarea I-a se introduce soluția de acid DAS și 500g acetat de sodiu.-

Se menține la 20-25°C timp de 2-3 ore pînă cînd proba de cuplare alcalină cu acid H(descrișă anterior)indică sfîrșitul condensării.-

Se introduce 1600g clorură de sodiu(20% față de volumul soluției)pentru precipitare,se mai agită 30 minute și se filtrează produsul bicondensat.-

-Condensarea III-a

Intr-un balon de 9 l prevăzut cu agitator și condensator de reflux se introduce sub agitare 6000 ml apă și 2000g pastă de produs bicondensat și se agită pentru omogenizare, după care se mai introduce și 122g(1,311mol)anilină și se încălzește, lent pînă la 80°C, temperatură la care se menține 30-60 minute.-

Se începe introducerea în fir subțire a 80g sodă caustică sub formă de soluție de conc.400g/l pînă la stabilirea pH-ului la valoarea 7-7,5.-

Se filtrează de impuritățile insolubile și filtratul se trece într-un vas de 15 l unde se răcește la 25°C cu gheață și se precipită cu 1400g clorură de sodiu (10% față de volumul soluției).-

Se filtrează și se usucă obținându-se 400g(0,413 mol)
albitor optic de tip Stralex MEA. Randament față de acid DAS
8%.-

Se tipisează cu 200g uree.-

STRALEX MEA

TESATURA BUMBAC
NEINALBITA OPTIC

TESATURA BUMBAC
INALBITA OPTIC CU 0.8%
MEA

PANGLICA ELASTICA
POLIAMIDA NEINALBITA
OPTIC CU SUPORT
BUMBAC CRUD

IDEM INALBIT CHIMIC
SI OPTIC CU 1% MEA

HIRTIE FILTRAK
NEINALBIT OPTIC

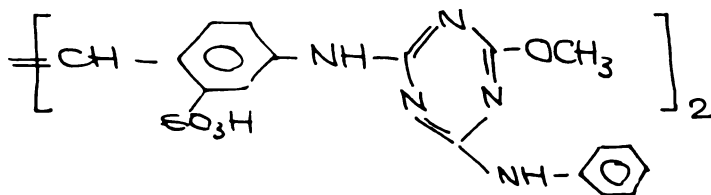
HIRTIE FILTRAK
INALBITA OPTIC
0.7 MEA

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMISOARA
BUCURESTI

II.3.6.- Sinteza albitorului optic de tip Stralex UN

Se obține prin condensarea a 1 mol CCy cu 1 mol alcool metilic; 2 moli din acest intermediar reacționează cu 1 mol acid DAS și produsul obținut se condensează cu 2 moli anilină.-

Are formula de structură:



Condensarea I-a

Condensarea între CCy și alcool metilic are loc la temperatura de 2-4°C în mediul de alcool metilic și se neutralizează cu o soluție apoasă 1% de carbonat de sodiu (raport CCy- CH₃OH 1:7).-

Condensarea II-a

Peste masa rezultată de la prima condensare se adaugă acid DAS, sare de Na în proporție molară de 1:2 și se neutralizează imediat ce începe să scadă pH-ul cu hidroxid de sodiu 1%. Reacția decurge la 20-25°C, nefiind necesară încălzirea la 40-45°C ca la condensările precedente.-

După terminarea condensării a II-a pentru înlăturarea impurităților (acid DAS, metanol nereacționat și alte produse secundare) se sațează masa de reacție cu 2% clorură de sodiu și se filtrează.-

Condensarea III-a

Peste pasta de bicondensat se adaugă apă și sub agitare anilină în proporție molară 4:1 față de CCy după care se încălzește la 60°C unde se menține 3 ore.-

Calitatea produsului obținut astfel se ridică la aceea a produsului străin UVITEX C.F.-

STRALEX UN

TESATURA BUMBAC
NEINALBITA OPTIC

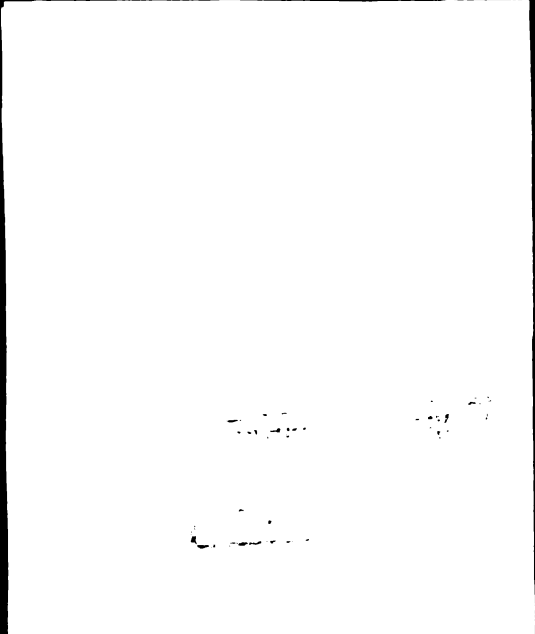
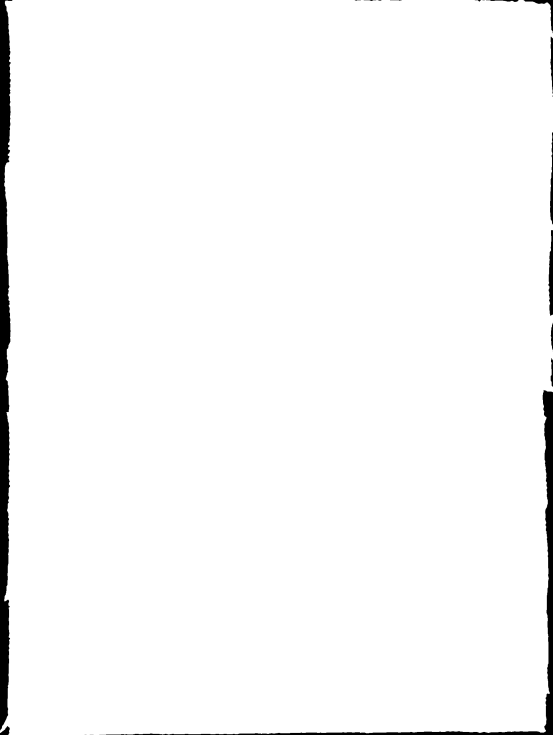
IDEM INALBITA OPTIC
CU 0,75% UN

TESATURA POLIAMIDA
NEINALBITA OPTIC

IDEM INALBITA OPTIC
CU 0,5% UN

HIRTIE FILTRAK
NEINALBITA OPTIC

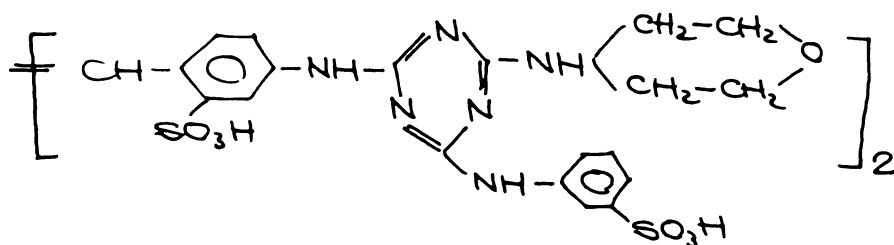
IDEM INALBITA OPTIC
CU 0,7% UN



II.3.7.- Sinteza albitorului optic de tip Stralex MEM

Se obține prin condensarea a 1 mol acid metanilio cu 1 mol clorură de cianuril după care produsul de reacție se condensează în raport molar 2:1 cu acid DAS. Produsul bicondensat se tratează cu morfolină în raport molar 1:2,5.-

Are formula de structură:



Condensarea I-a

Descrișă la produsul Stralex MEM.

Condensarea II-a

Descrișă la produsul Stralex MEM.

Condensarea III-a

Intr-un vas de 12 l cu agitator și condensator de reflux se introduce pasta de produs bicondensat cu 6000 ml apă; se agită 30 minute și se adaugă 174g (2mol) morfolină ridicând temperatura încet pînă la 90-95°C, temperatura la care se menține o oră.-

Se filtrează și filtratul se colectează în același vas, unde se răcește cu 1000g gheață la 30°C și se precipită în agitare, cu 1400g clorură de sodiu.-

Se filtrează la 30°C și pasta obținută se usucă .-

Rezultă 423g (0,403mol) produs uscat. Randament față de acid DAS 83%.-

STRALEX MEF

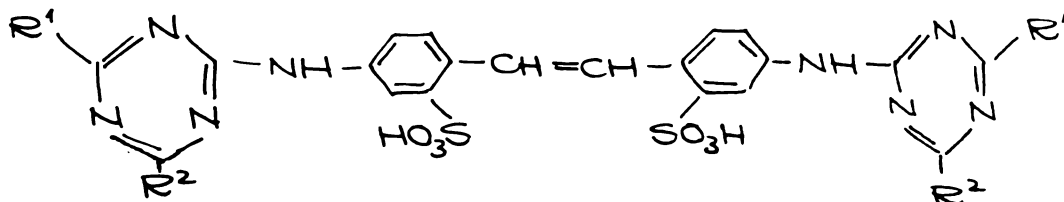
TESATURA BUMBAC
NEINALBITA OPTIC

IDEM INALBITA
OPTIC CU 0,5% MEF

HIRTIE FILTRAK
NEINALBITA OPTIC

HIRTIE FILTRAK
INALBITA OPTIC CU
0,7% MEF.

In afară de produșii ale căror metode de preparare au fost descrise la pct.II 3.1.-II.3.7. și care au intrat în fabricație industrială curentă au mai fost sintetizate, la scară de laborator, un număr de 30 produse cu formula generală:



pe care le-am considerat neinteresante, dar pe care credem că e oportun să le enumerăm:

TABEL II.V

nr. crt.	CCy ac. DAS		COMPONENTELE AMINICE		Observații
	nr. mol	nr. mol	nr. mol	nr. mol	
1.	2	1	2	2 etanolamină	
2.	2	1	2	2 morfolină	
3.	2	1	2	2 amoniac	
4.	2	1	2	2 anilină	
5.	2	1	2	2 ac.sulfanilic	
6.	2	1	2	2 dietanolamină	
7.	2	1	2	" 2 anilină	
8.	2	1	2	2 etanolamină	2 dietanolamină
9.	2	1	2	2 ac.metanilic	2 ac.metanilic
10.	2	1	2	2 morfolină	2 ac.sulfanilic
11.	2	1	2	2 fenol	2 anilină
12.	2	1	2	2 dietilamină	2 ac.sulfanilic
13.	2	1	2	2 dietanolamină	2 ac.sulfanilic
14.	2	1	2	2 p-toluidină	2 anilină
15.	2	1	2	2 o-toluidină	2 anilină
16.	2	1	2	2 p-amsidină	2 anilină
17.	2	1	2	2 p-toluidină	2 ac.sulfanilic
18.	2	1	2	2 o-toluidină	2 ac.sulfanilic
19.	2	1	2	2 dietanolamină	-
20.	2	1	2	2 morfolină	-

bireactiv
bireactiv

.. // ..

21.	2	1	2	ac.metanilic	-	-	bireactiv
22.	2	1	2	anilină	-	-	bireactiv
23.	2	1	2	monoetanclamină-	-	-	bireactiv
24.	2	1	2	anilină	2 hidro-		
					xila-		
					mină		
25.	2	1	2	alcool etilic	2 anili-		
					nă		
26.	2	1	2	ac.sulfanilic	1 p-tolu-	monoreactiv	
					idină		
27.	2	1	2	alcool propi-	2 anilină		
				lic			
28.	2	1	2	alcool etilic	1 anilină	monoreactiv	
29.	2	2	2	ac.sulfanilic	1 o-tolu-	monoreactiv	
					idină		
30.	2	2	2	alcool propi-	1 anilină	monoreactiv	
				lic.			

INSTITUTUL POLITENEZ
TIMISOARA
BIBLIOTECA CENTRALA

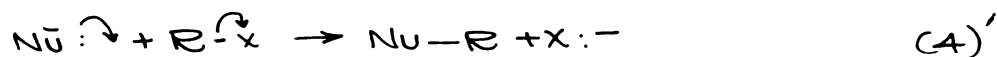
Succesiunea celor trei etape în sinteza albitorilor optici(1) va depinde de:

- a. de natura celor trei nucleofili
- b. de natura celor doi intermediari triazinici

În cele ce urmează se vor discuta particularitățile celor trei etape legate de sinteza albitorilor optici descriși mai înainte.

II.4.1. Reactivitatea clorurii de cianuril

Deplasarea nucleofilă a unui atom de halogen:



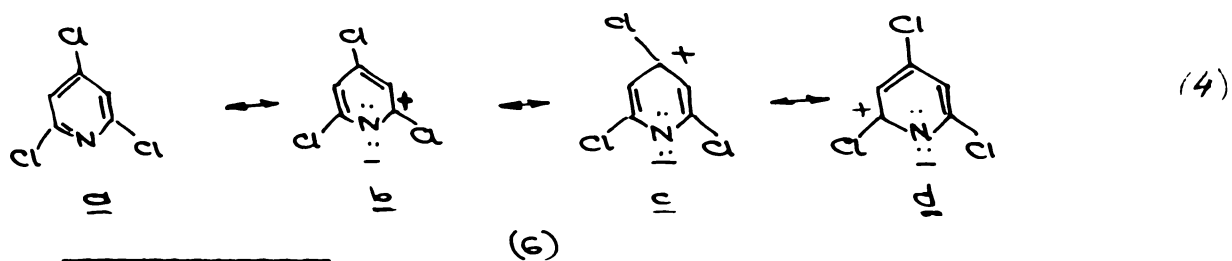
depinde de tăria legăturii C-X și prin aceasta de hibridizarea atomului de carbon de care este legat halogenul.

O legătură $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{X}$ va fi mult mai ușor ruptă decât o legătură $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{X}$, la aceasta din urmă, electronii neparticipanți ai atomului de halogen putându-se conjuga cu orbitalul π de la carbonul sp^2 .



Astfel, un atom de halogen legat de un carbon dintr-un sistem aromatic, va avea o reactivitate mult mai mică decât un atom de halogen legat de un carbon alifatic saturat. În cazul sistemelor heterociclice, situația este puțin diferită datorită perturbației pe care o produce heteroatomul în sistemul de electroni π .*) [14]

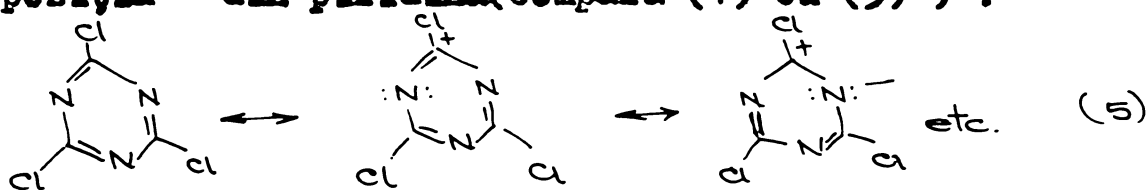
Astfel, un atom de halogen în pozițiile 3 sau 5 din piridină se bucură de o reactivitate deosebită în substituția nucleofilă, datorită participării unor structuri limită cu sarcini despărțite $\underline{b-d}$, la structura reală a derivaților de tip 6.



*) a) F. Badesa, Mecanisme de reacție în chimia organică, Ed. II-a, Ed-Stiinț. Buc. 1974 pag. 51; b) Ed. III-a (lb. engleză) pag. 31 (1976); C.M.J.S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, Mc Graw Hill, 1969, pag. 193.

Evident, un nucleofil, Nu^- , datorită conjugării specifice din sistemul piridinic (atomul de azot mai atrăgător de electron decât un atom de carbon), nu va fi respins de norul de electroni π al sistemului aromatic. El va fi dirijat în atomul său în pozițiile α sau γ .

În (6) atomul nucleofil în pozițiile α și γ nu este ușurat numai de un efect electromer(4). Atomii de halogen posedă efecte inductive atrăgătoare de electroni puternice. Prezența celor 3 atomi de halogen în molecula (6) va ușura la rândul ei substituția primului atom de halogen din sistemul piridinic printr-o sărăcire a densității de electroni în poziția atacată ca urmare a efectului inductiv pe care atomii de clor îl manifestă. În cazul derivaților de β -triazină, activitatea atomului de clor din clorura de cianuril (3) este încă și mai mult mărită (în același sens în care activitatea substituenților din poz. 2 din pirimidină este mult mărită față de reactivitatea aceluiași substituent în poziția α din piridină (compară (4) cu (5)) :

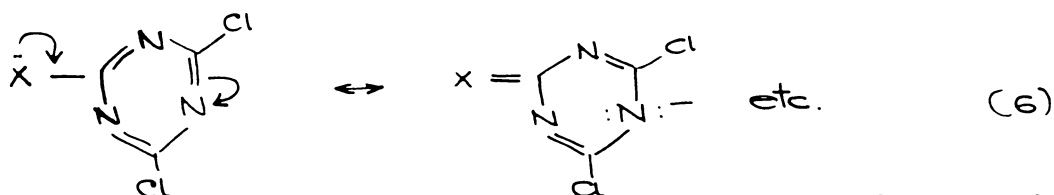


Același atom de halogen este activat, în egală măsură, de atomul de azot din poz. 1 sau poz. 3. Dacă mai ținem seama și de simetria C_{3v} a moleculei²⁾, substituția atomului de halogen din clorura de cianuril mai este favorizată și de un factor statistic, cei 3 atomi de halogen putând fi substituiți în egală probabilitate de către nucleofil. Într-adevăr, din reacțiile descrise în această lucrare, rezultă că substituția primului atom de halogen decurge deosebit de ușor (prima etapă a condensării între 0° și max. 10°). Mai mult, substituția primului atom de halogen cu nucleofili de reactivitate foarte diferită (CH_3OH, NH_3 , acid metanilic) în condiții foarte apropiate indică o selectivitate foarte mică a clorurii de cianuril, deci o reactivitate excepțională²⁾ [14]

2) v. citat la pag. 353-351.

II.4.2. Reactivitatea derivaților de β -triazină

Substituirea primului atom de halogen din clorura de cianuril cu grupe donoare de electroni, poate schimba mult reactivitatea celorlalți atomi de halogen legați de sistemul β -triazin



Evident, în derivați de tip 5, dacă și Nu^1 și Nu^2 sînt grupe donoare de electroni, reactivitatea scade și mai mult. Datele menționate în acest capitol confirmă aceste concluzii. Într-adevăr, condițiile de lucru descrise se înscriu în următoarele limite:

Etapa I-a : Temperatură scăzută (0 -max. 10°).

Etapa II-a : Temperatură medie (temp. camerei - cca 45°).

Etapa III-a : Temperaturi ridicate (80° - 100°).

II.4.3. Reactivitatea nucleofilului

Tinînd seama de cele arătate anterior, succesiunea celor 3 etape pentru ca procesul în ansamblu să prezinte avantaje economice, ar trebui să decurgă astfel:

- a. Etapa I-a : reacția cu nucleofilul cel mai slab.
- b. Etapa II-a : reacția cu nucleofilul de reactivitate medie
- c. Etapa III-a : reacția cu nucleofilul cel mai energic.

Procesele descrise în secțiunile anterioare acestui capitol ridică o serie întreagă de probleme cu privire la concluziile de mai sus.

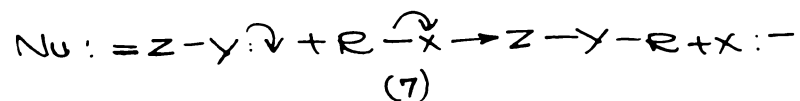
II.4.3.1. Scara nucleofilicității reactanților

Făcînd abstracție de prima etapă (în care reactivitatea mare a clorurii de cianuril nivelează reactivitatea nucleofililor utilizați), rezultă că:

- a) $R-NH_2$ mai reactiv ca CH_3OH , (în prepararea albitorului Stralex UN, tratarea clorurii de cianuril cu metanol este prima etapă, deci nucleofilul cel mai puțin energic).

.. // ..

Această ordine de nucleofilicitate este ordinea așteptată din simple considerente electronice. Într-adevăr, în procesul (7)

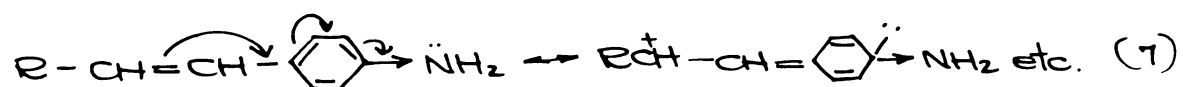


b) În seria aminelor aromatice, folosite drept nucleofile, rezultă următoarea ordine de nucleofilicitate:

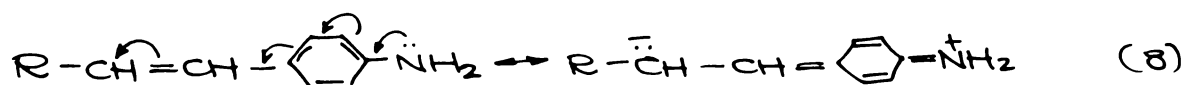
anilină > DAS > acid metanilic

Și această ordine poate fi prevăzută din considerente teoretice simple.

Acidul metanilic trebuie să prezinte o reactivitate nucleofilă redusă, datorită efectului atrăgător de electroni al grupei sulfonice. Acest efect se manifestă și în DAS (grupă sulfonică în poziție similară), cu diferența că dubla legătură alchemică din derivatul stilbenic, deplasează electroni în nucleul aromatic, mărește în parte reactivitatea grupei amino față de reactivitatea acestei grupe în acid metanilic:

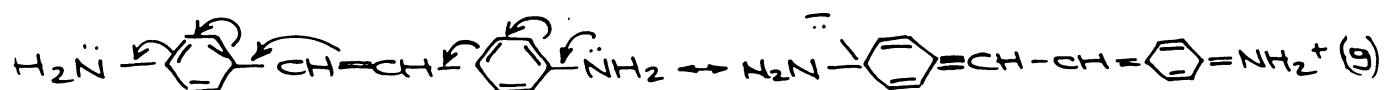


Efectul atrăgător de electroni al atomului de azot este însă slab, grupa amino funcționând în special drept donoare de electroni:



Faptul că (7) se poate suprapune peste (8) o dovedește reactivitatea mult mai mică a stilbenilor față de reactanți electrofili, în comparație cu reactivitatea altor alchone.

Evident în derivați simetrici de tipul p,p'-diaminostilbenului, efectul donor de electroni al uneia din grupe va mări nucleofilicitatea celeilalte:



.. // ..

II.4.3.2. Nucleofilicitatea anilinei

Procesele descrise anterior indică clar faptul că anilina este o bază mult mai reactivă decât amoniacul (în obținerea lui Stralex HAN tratarea cu amoniac se face în etapa a II-a, tratarea cu anilină în etapa ultimă) sau decât aminele alifatice (compară de ex. obținerea lui Stralex MEA cu obținerea fie a lui Stralex MM sau Stralex MEF). Acest fapt pare a fi surprinzător, știut fiind faptul că anilina este o bază mult mai slabă decât amoniacul sau aminele alifatice (10^5 - 10^6 ori)*. În realitate este știut faptul că între bazicitate și nucleofilicitate nu există un paralelism strâns. Astfel în mediu apos (în care s-a lucrat și în lucrarea de față), anilina este un nucleofil mai puternic decât ionul hidroxil³, deși acesta din urmă este baza cea mai puternică care poate exista în mediu apos. Diferența între cele două proprietăți (bazicitate și nucleofilicitate) este determinată de faptul că prima dintre aceste noțiuni, bazicitatea, este o mărime termodinamică în timp ce ultima este o mărime cinetică. În determinarea nucleofilicității, pe lângă ușurința cu care reactantul cedează electronii săi (și care ar determina ordinul de reactivitate amină alifatică > amină aromatică, mai trebuie să considerăm: mobilitatea reactantului (funcție de gradul de solvatare a reactantului în soluție) accesibilitatea acestuia la centrul de reacție și în fine tăria legăturilor care iau naștere. Acești factori favorizează amina aromatică.

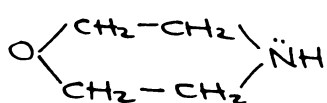
II.4.3.3. Nucleofili folosiți în lucrare

Nucleofili folosiți în lucrare sînt arătați în tabelul de mai jos.

Tabelul. V. VI. Lista și reactivitatea reactanților nucleofili folosiți în sinteza albitorilor optici.

Nr. crt.	Nucleofil	Albitorul în a cărui sinteză a fost folosit	Observații
1.	$\text{Me}\ddot{\text{O}}\text{H}$	Stralex UN	Folosit în Prima etapă
2.	Acidmetanilic	Stralex MM Stralex MEA Stralex MEF	în prima etapă " "

*) v. citat 10. pag. 166 [14]

3.	DAS	Stralex MGA Stralex MEM celelalte exemple	a doua etapă(25°) " prima etapă
4.	NH ₃	Stralex HAN	a doua etapă
5.	HO-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	Stralex MEM	a treia etapă(95-100°)
6.		Stralex MD Stralex MEM	a doua etapă(45°) a treia etapă(90-95°)
7.	Anilină	Stralex MD Stralex HAN Stralex DPA Stralex MGA Stralex UN	ultima etapă, 95° " a doua etapă(45°) și etapa a III-a (95°) etapa a III-a 60° etapa a III-a 60°

Ordinea din tabel corespunde ordinii de reactivitate dedusă din lucrare.

Din condițiile folosite, nu există dubiu că acidul metanilic, folosit doar în prima etapă, este cel mai puțin reactiv și că DAS, putând a fi folosit și în etapa a doua este mai reactiv. Deasemenea nu este dubiu că în ultima etapă anilina este cel mai reactiv nucleofil folosit (temperatură de condensare și 60°). Singura dată care necesită un comentariu este faptul că în etapa a doua anilina se condensează numai la 45°, în timp ce DAS se condensează la 25° în aceeași etapă. Această inversare a reactivității în etapa a doua este numai aparentă. Așa cum s-a arătat mai sus, reactivitatea nu trebuie să depindă numai de reactant ci și de derivatul s-triazinic. Cu cât substituentul diferit de clor din nucleul s-triazinic este mai atrăgător de electroni, cu atât etapa a doua va decurge mai ușor. Cu cât substituentul este mai donor de electroni, etapa a doua va decurge mai greu.

Este clar că în exemplele în care intervine DAS în etapa a doua substituentul (restul de acid metanilic) este mai atrăgător de electroni decât substituenții care intervin în condensarea anilinei.

Că lucrurile stau astfel, o demonstrează variația temperaturilor de condensare cu anilina în etapa a III-a.

Temperatura cea mai joasă (60°) a fost utilizată când unul din substituenți este MeO. Se știe faptul că O are un efect atrăgător de electroni (inductiv) mult mai mare decât azotul (mai electronegativ). Temperatura cea mai înaltă (95°) s-a folosit pentru grupele cele mai donoare (de ex. NH_2).

Ordinea reactivității stabilită în tabel este astfel corectă.

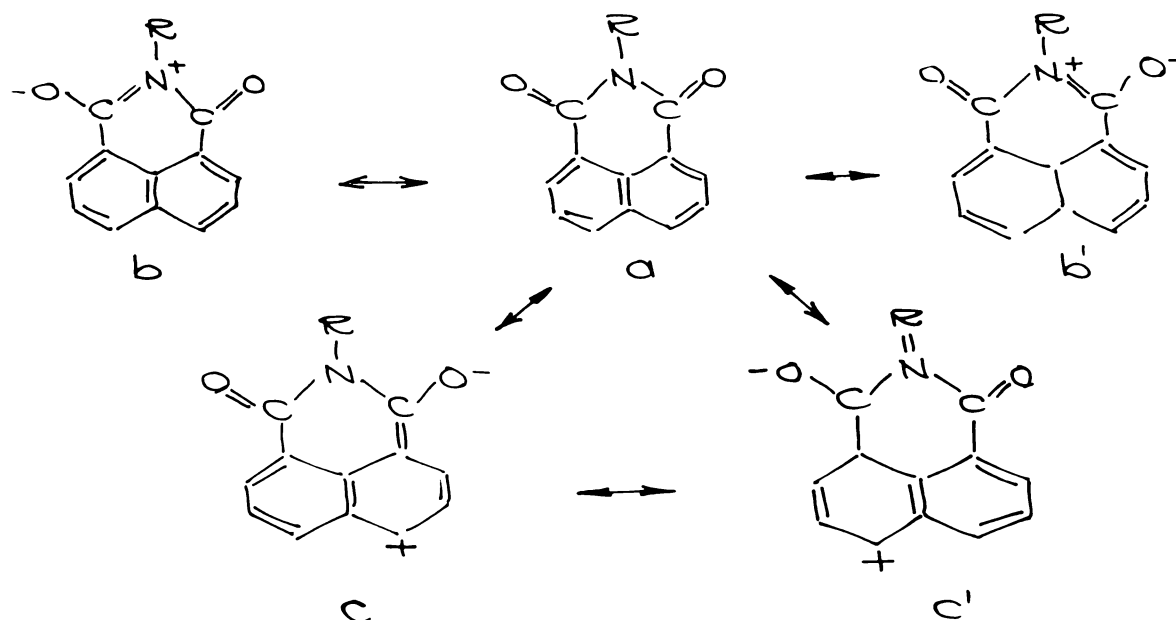
III DERIVATI DE NAFTALIMIDA OBTINUTI DIN ACENAFTEEN
UTILIZATI DREPT ALBITORI OPTICI.

III.1. DATE DE LITERATURA

Derivații de naftalimidă au câștigat în ultimul timp o importanță deosebită datorită utilizării lor pe scară din ce în ce mai mare în industria textilă drept albitori optici.

Tinând seama de faptul că acești derivați se obțin din acenaften, una din hidrocarburile aflate în cantitate cea mai mare în gudroanele cărbunilor de pământ (locul patru), studiul obținerii de albitori optici naftalimidici este interesant și din punctul de vedere a valorificării unor deșeuri rezultate la distilările de cărbuni din țara noastră.

III.1.1. Structura derivaților de naftalimidă.

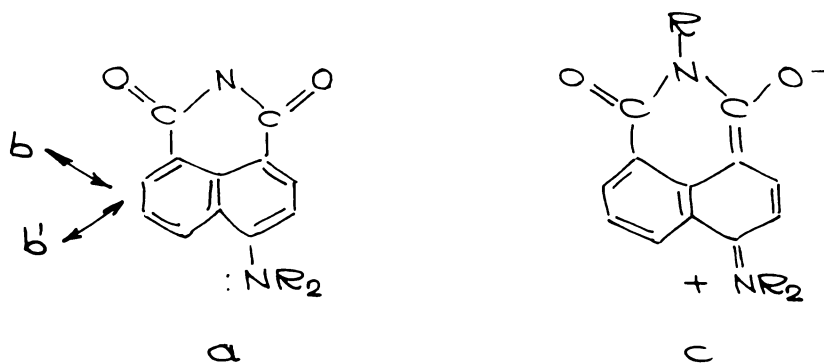


Molecula naftalimidei este stabilizată prin conjugare.

Este de presupus că în această conjugare sînt în special implicate structuri limită cu sarcini despărțite de tip b, structurile de tip c juicînd un rol minor.

Stabilizarea moleculei se face astfel prin conjugare amidică tipică, nucleolele aromatice fiind numai în mică măsură implicate în conjugare,

Structurile limită care să implice și nucleolele aromatice pot interveni însă la derivații de naftalimidă substituiți cu grupe donoare de electroni (cu electroni neparticipanți) în poziția 4.



Fluorescența bine cunoscută a acestor derivați se explică tocmai prin creșterea contribuției structurilor de tip c la stabilizarea moleculei de 1,3-difenil- Δ^2 -pirazolină, sub acțiunea radiațiilor U.V.

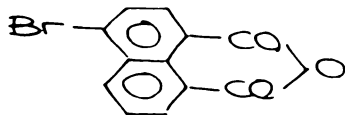
Conjugarea electronilor neparticipanți ai atomului de azot din poziția 4 cu sistemul imidic este demonstrată și de datele IR ale 4-amino-naftalimidelor.

Alchilglutarimidele prezintă 2 benzi ν_{CO} , corespunzătoare cuplării de vibrație a celor două grupe C=O, una la frecvență înaltă ($\nu_{CO\text{ sim}} = 1723\text{ cm}^{-1}$ stare solidă) și alta la frecvență mai joasă ($\nu_{CO\text{ asim}} = 1672\text{ cm}^{-1}$) [16]

Ambele benzi din N-alchilglutarimide sînt deplasate la frecvențe mai joase în aminonaftalimide ($\nu_{CO\text{ sim}} = 1700-1720\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CO\text{ asim}} = 1600-1680\text{ cm}^{-1}$) [15]

III.1.2. Obținerea derivaților de acid naftalic substituiți în poziția 4

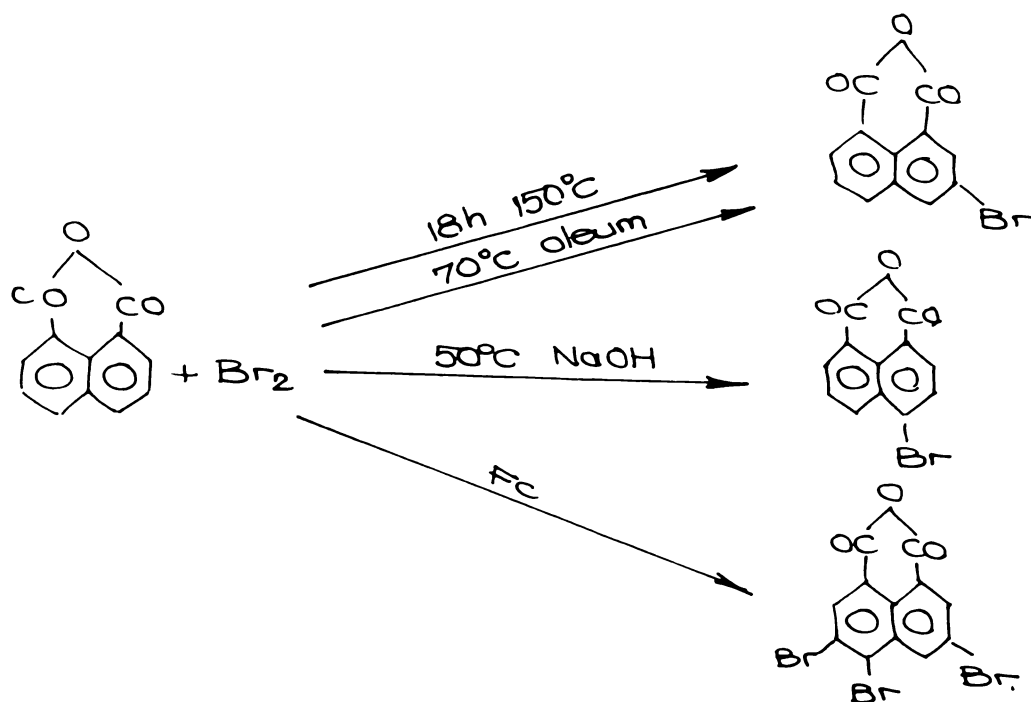
4-Bromnaftalanhidridă



Este un intermediar foarte important în sinteza albitorilor optici cu structură naftalimidică, și se obține prin mai multe metode.- [17],[18]

Materia primă în toate cazurile este naftalanhidrida care este supusă bromurării în diferite medii de reacție și cu diferiți catalizatori.-

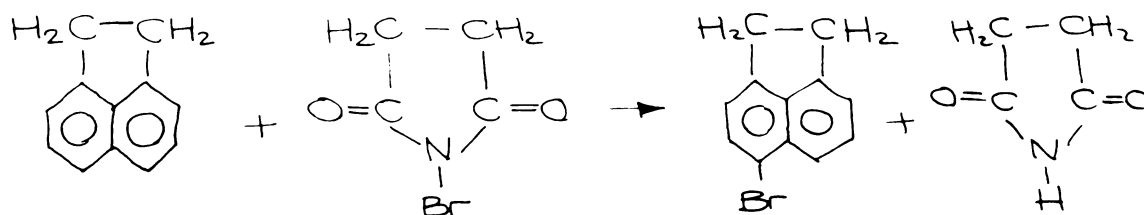
Funcție de temperatură și catalizatorii utilizați la bromurare și de tipul de reacție, se obțin produși monobromurați sau polibromurați.-



- 50 g anhidridă naftalică se suspendă în 1000 cm³ acid sulfuric concentrat, se adaugă apoi 4-6 g Ag₂SO₄, se agită și se încălzește ușor la 50-60°C., când se începe barbotar de cea 50 g Br₂ în decurs de 6-8 ore.-

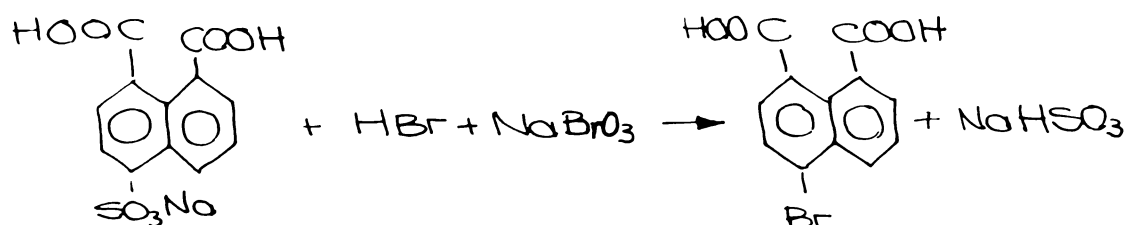
Se obține 3-bromnaftalanhidridă cu un randament de cea 6%.-

- Dacă se bromurează acenaftenul în solvent de tetraclorură de carbon cu bromsuccinimidă se obțin randamente de 60-70% în 4-bromderivat :



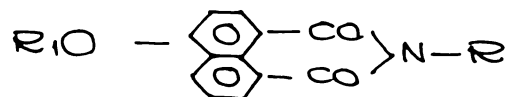
- 4-Bromacenaftenul se supune apoi oxidării în vederea obținerii 4-Bromnaftalanhidridei.- [17][18][19]

- Bromurarea sulfonatului de sodiu a acidului 1,8 peridicarboxilic în prezență de bromat de sodiu are loc cu randamente de 50-80% funcție de temperatura la care se face bromurarea.-



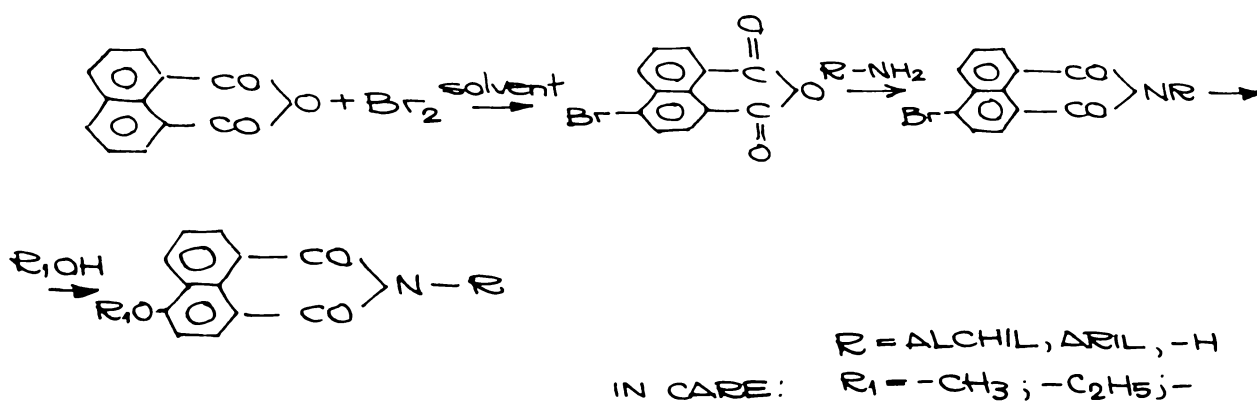
III.1.3. Obținerea de albitori optici cu structură naftalimidică.

a. Albitori optici de tipul naftalimidic-cu formula generală:



IN CARE: R = ALCHIL, ARIL, -H
R₁ = -CH₃; -C₂H₅;

Aceste naftalimide se obțin pornind de la anhidridă naftalică, urmând următoarele faze de reacție:

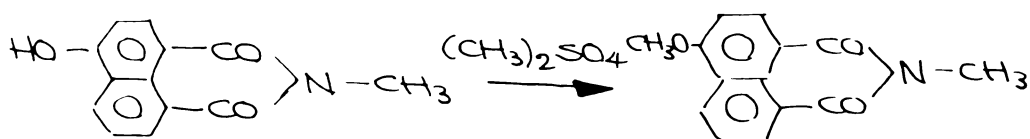
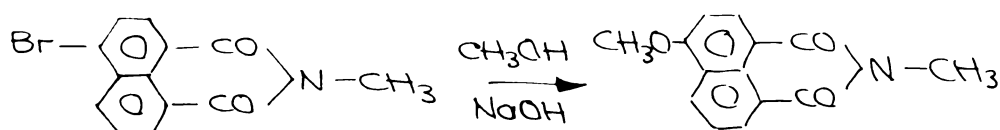
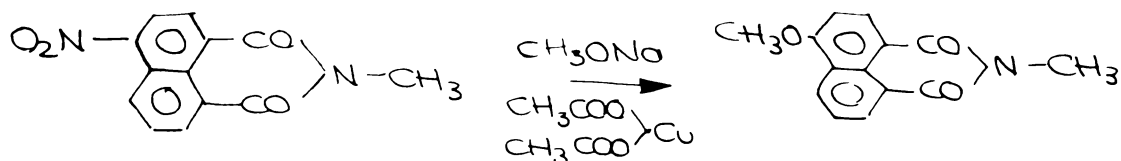
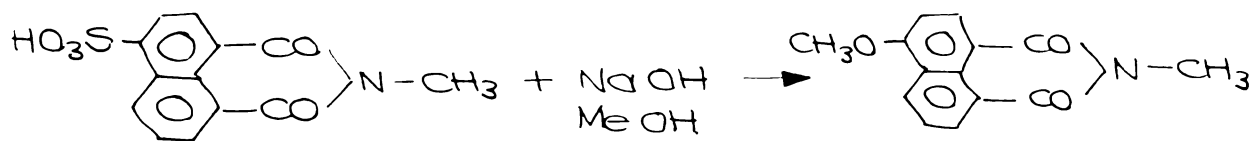


Albitorii optici pentru polivinil, poliacrilonitril, poliamide, poliesteri, poliolefine, acetilceluloză cu formula:



se obțin prin tratarea a 1 mol sare de sodiu a N-metil-4-sulfenaftalimidei cu 30 g NaOH și 300 g MeOH timp de 10 ore apoi se răcește, se filtrează și se spală precipitatul cu MeOH și apă. Se obțin 22,8 g produs cu formula (I). Produsul prezintă o fluorescență albastră-violetă în solvenți organici. - [20] [21]

Același produs se obține și prin tratarea N-metil-4-brom sau 4-nitronaftalimidei, sau prin tratarea N-metil-4-hidroxinaftalimidei cu MeSO_4 .



Pornind de la N-metil-naftalimide substituite în poziția 4 cu grupări $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$ și prin tratarea acestora cu diferiți alcooli în mediu alcalin, se obțin N-metil-4-alcoxinaftalimide care au o importanță ca albitori optici deoarece prezintă proprietăți deosebite și anume: au stabilitate chimică, termică și fotochimică, absorb în ultraviolet și emit lumină albastră când fibrele sintetice sînt tratate cu aceste produse.-

Din datele de literatură consultate unde sînt tratate metode de obținere a acestor naftalimide substituite în poziția 4 cu grupe alcoxi, se constată următoarele : [22]-[35]

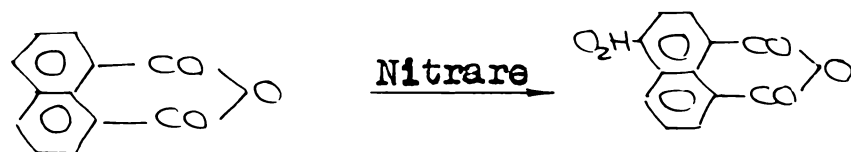
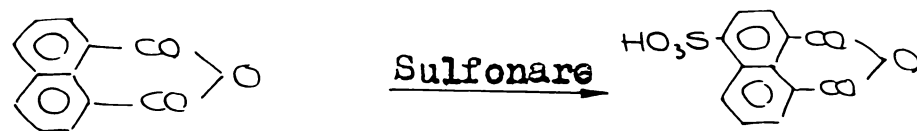
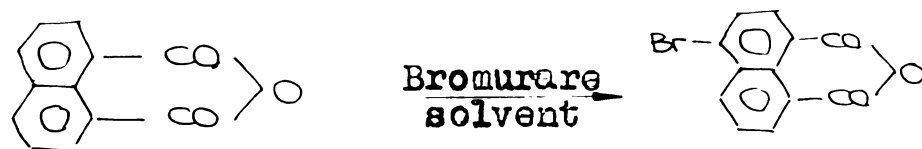
- În poziția 4 din nucleul naftalic trebuie substituită în prealabil cu o grupă: $-SO_3H$; $-OH$; $-NO_2$; $-Br$ care apoi se înlocuiește cu o grupă alcoxi în prezență de catalizatori alcalini, iar mediul de reacție este de obicei alcoolul sau fenolul care reacționează;

- Temperatura de reacție fiind temperatura de fierbere a solventului (alcoolului) la reflux;

- Timpul de reacție variază funcție de substituentul din poziția 4 și a alcoolului folosit;

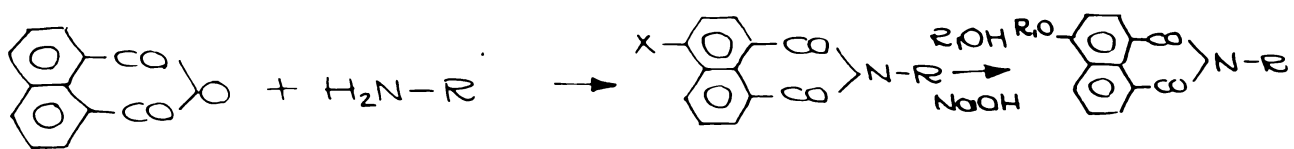
- Vitezele de reacție sînt maxime la alcoolii primari și mai mici la alcoolii secundari și fenoli.-

Dacă materia primă este anhidrida naftalică, se pot alege variante de sinteză, după cum urmează :



Produsul substituit în poziția 4 poate fi prelucrat în 3 variante :

- Obținerea imidei ^{prealabilă a}

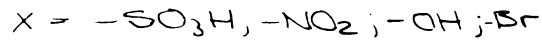
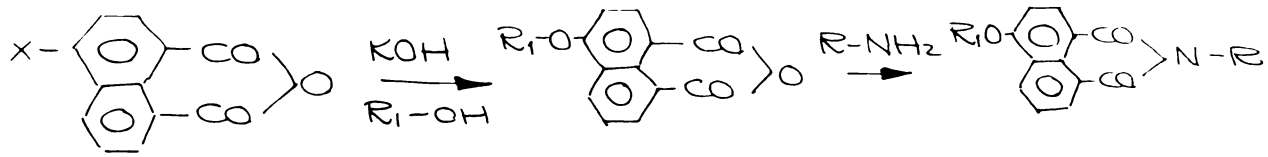


X = $-SO_3H$
 $-OH$
 $-Br$
 $-NO_2$

procedeu cel mai avantajos

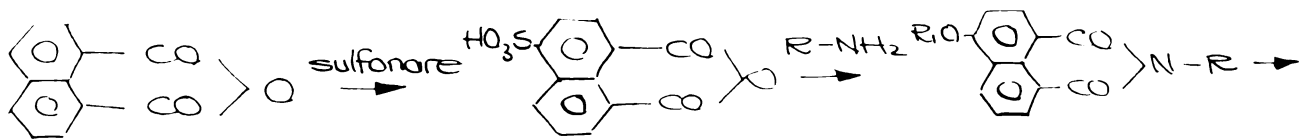
.. // ..

- Introducerea ^{inicială a/} grupeii alcoxi,



Se obțin produse secundare, în mediu alcalin, este atacată și anhidrida și randamentele sînt mai mici, necesită purificări suplimentare.-

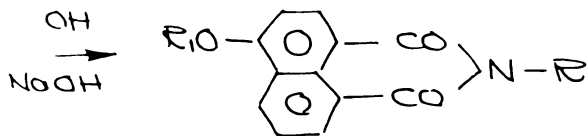
Pentru sinteza în laborator am ales varianta :



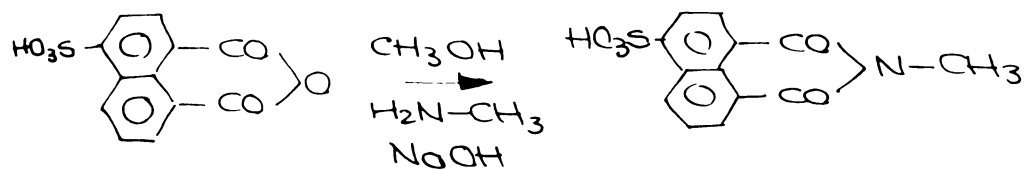
anhidridă naftalică

Acid 4-naftal-sulfonic

Acid 4-naftalimid-sulfonic

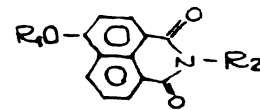


- Introducerea ambelor grupe concomitent



PRINCIPALII DERIVATI NAFTALIMIDICI UTILIZATI CA ALBITORI OPTICI

TABEL III I

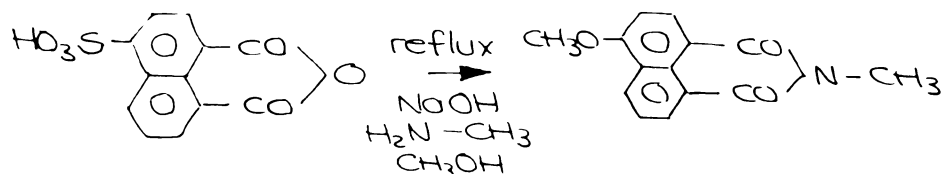


SUBSTITUENTUL DIN POZITIA 4 NAFTALIMIDICIDEI	R ₁	R ₂	PROPRIETATI FIZICE - PRODUS FINIT
-SO ₃ H		-CH ₃	REZISTENTA LA LUMINA STRALUCIRE NUANTA ROSIETICA
-SO ₃ H		-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	IDEM
-Br		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	IDEM
-Br		-CH ₂ -	IDEM
-Br		-CH ₃	IDEM
-Br		-CH ₃	IDEM
-Br		-CH ₃	IDEM
-Br		-CH ₃	IDEM
-Br		-CH ₂ -CH ₂ -OH	IDEM
-Br		-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	SE TRATEAZA CU (CH ₃) ₂ SO ₄ PENTRU FIBRE P.A.N LA 100°C
-OH		-CH ₂ -CH ₃	P.T. = 172-173,5°C λ _{max} 366 nm.
-OH			P.T. = 217-217,6°C λ _{max} 366 nm.
-OH			P.T. = 153-155°C λ _{max} 302 nm
-OH			P.T. = 231-232°C λ _{max} 366 nm
-OH		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	P.T. = 129-130°C λ _{max} 376 nm
-OH		-CH ₃	P.T. = 202°C λ _{max} = 364 nm
-SO ₃ H	-CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	P.T. = 186°C λ _{max} = 364 nm
-SO ₃ H	-CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	P.T. = 185°C - 187°C λ _{max} 366 nm
-SO ₃ H	-CH ₂ -CH ₂ -OH	-(CH ₂) ₂ -	P.T. = 164-166°C λ _{max} = 376 nm
-SO ₃ H			-
-Br	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-
-Br	-CH ₃	-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -	-
-Br	-CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -	-
-SO ₃ H	-CH ₃	-CH ₃	REZISTENTA LA LUMINA STRALUCIRE NUANTA ROSIETICA
-NO ₂		-CH ₃	IDEM
-SO ₃ H	-CH ₃		IDEM
-Br	-CH ₂ -CH ₂ OCH ₂ -CH ₃	-CH ₃	IDEM
-Br	-CH ₂ -	-CH ₃	IDEM
-Br			IDEM
-Br	-CH ₂ -CH ₂ -OH	-CH ₃	IDEM
-SO ₃ H	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	-CH ₃	IDEM
-SO ₃ H	-CH ₂ -CH ₃	-CH ₃	IDEM
-SO ₃ H	-CH ₃	-H	IDEM
-Br	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	IDEM
-Br	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -OH	IDEM
-Br	-CH ₃	-CH ₂ -	IDEM
-Br	-CH ₃		IDEM
-Br	-CH ₃		IDEM
-Br	-CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₂) ₂ -CH ₃	IDEM
-SO ₃ H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -NH ₂	IDEM
-SO ₃ H	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	IDEM
-Br	-CH ₃		IDEM
-Br	-CH ₃		IDEM
-Br	-CH ₃		IDEM
-SO ₃ H	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	IDEM

Din numeroasele combinații ce se pot obține prin utilizarea de alcooli și amine diferite, se obțin produși valoroși (vezi Tabel III). Dăm mai jos câteva încercări de laborator:

Exemplul 1

Inlocuirea substituentului din poziția 4 cu o grupă alcoxi concomitent cu transformarea anhidridei în imidă.-

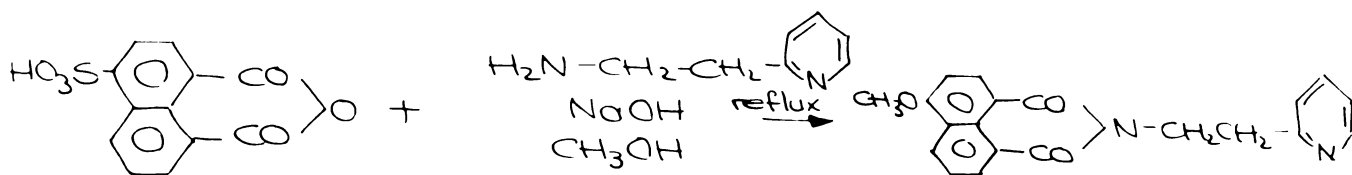


Intr-un balon de 1000 cm³ se încarcă 1 mol acid 4-naftalanhidridsulfonic, se adaugă apoi 300 ml alcool metilic și 20 g sodă caustică sub formă de soluție, și apoi se adaugă 1,1 moli de metilamină,-

Se refluxează amestecul de reacție timp de 15 ore.-

Se distilă apoi 80% din alcoolul metilic, iar suspensia rămasă în balon se răcește și se toarnă peste o soluție de acid acetic. Se obțin 0,9 moli 4-metoxi-N-metilnaftalimidă. Randament 90%.-

Dacă se lucrează la fel ca mai sus, și în loc de metilamină se folosește 1 mol de 2-(2 aminoetil) piridină, se obține după un reflux de 20 ore, 0,85 moli produs cu punct de cădere 186,5 - 7°C.-



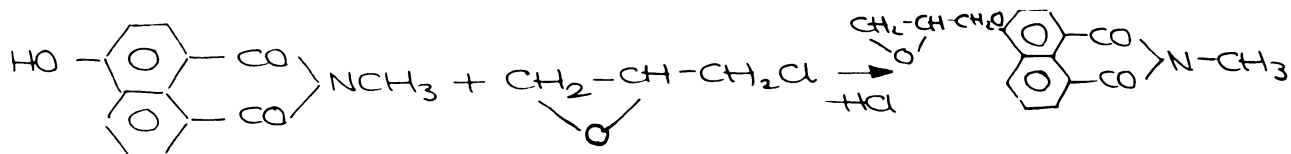
Exemplul 2

Pentru obținerea 4-hidroxi-N-metilnaftalimidei necesară la sinteza unor albitori optici în care poziția 4 din inelul naftalic să fie înlocuită cu un derivat epoxidic, se procedează astfel :

Un mol acid 4-naftal-^{sulfonic}-N-metilimidic se încălzește cu o soluție de 10% NaOH la reflux timp de 10 ore, apoi se acidu-

lează cu acid acetic, se separă astfel 0,9 moli 4-hidroxi-N-metilnaftalimida.-

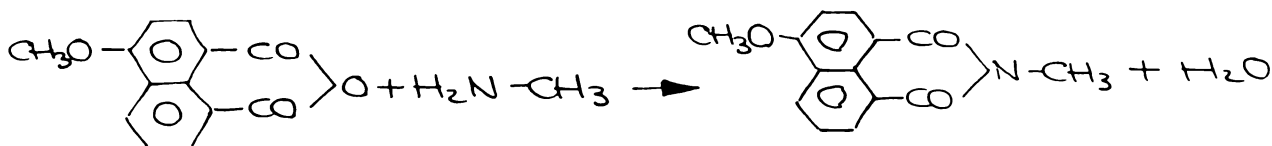
4-hidroxi-N-metilnaftalimida obținută mai sus se amestecă bine cu 100 g epichlorhidrină și se refluxează 8 ore. Produsul se filtrează apoi se spală cu MeOH. Se obțin 0,8-0,85 moli produs cu un randament de cca 75-80% raportat la produsul sulfonic.-



Produsul prezintă λ max 364 nm.-

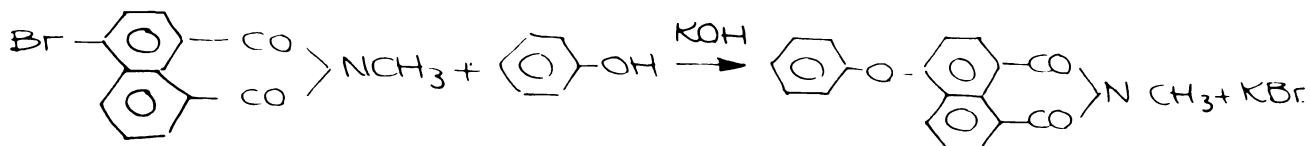
Exemplul 3

1 mol 4-metoxinaftalanhidridă se tratează cu 1,1 moli metilamină sub formă de soluție 10%. Se refluxează 24 ore. Se separă 0,85-0,9 moli produs finit.-



Exemplul 4

1 mol 4-Br.-N-metilnaftalimidă se încălzește cu 1,3 moli Fenol și 15 g KOH timp de 3 ore la 140°C. Produsul se separă prin dizolvare în apă și precipitatul format se filtrează și se spală cu alcool metilic. Se obțin 0,85-0,9 moli produs finit η = 85-90%.-



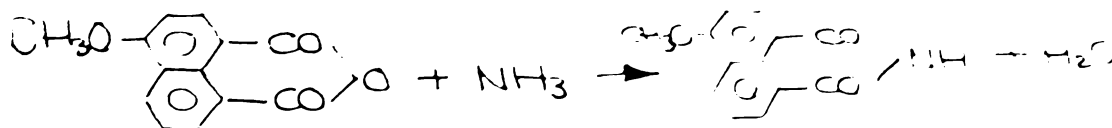
Exemplul 5

1 mol 4-nitro-N-fenilnaftalimidă se încălzește la reflux împreună cu 11 g metoxid de sodiu și 1000 cm³ alcool metilic abs. și 1 g acetat de cupru timp de 5 ore. Se distilă apoi alcoolul

metilic, suspensia rămasă în balon se răcește și se toarnă peste o soluție de 10% acid acetic. Se obțin 0,8 moli produs finit $\eta = 80\%$.-

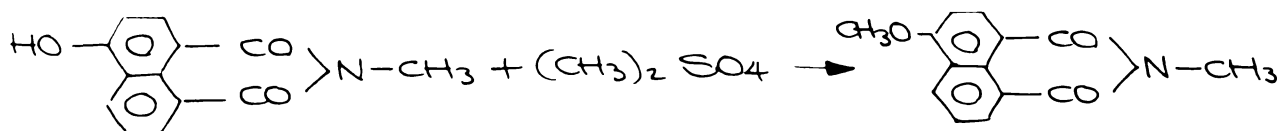
Exemplul 6

1 mol 4-metoxinaftalanhidridă se încălzește la reflux cu 100 cm³ amoniac 25% timp de 1 oră. Se obțin 0,95-0,99 moli 4-metoxinaftalimidă cu punct de topire 320-322°C. Produsul se poate recristaliza din acid acetic. Similar se obțin și alte imide înlocuind amoniacul cu alte amine.-

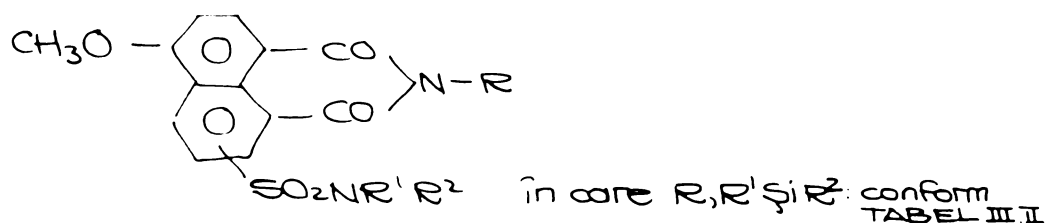


Exemplul 7

Peste 1 mol 4-hidroxi-N-metilnaftalimidă se adaugă 55 g sulfat de metil (Me₂SO₄), se agită 1 oră la 30°C. și 1 oră la 60°C. Apoi se adaugă 21 g NaOH sub formă de soluție 10%, se mai agită 1 oră, se separă 0,99 moli 4-metoxi-N-metilnaftalimidă.-



b.- Albitori optici derivați de naftalimide - cu formula generală : [39]



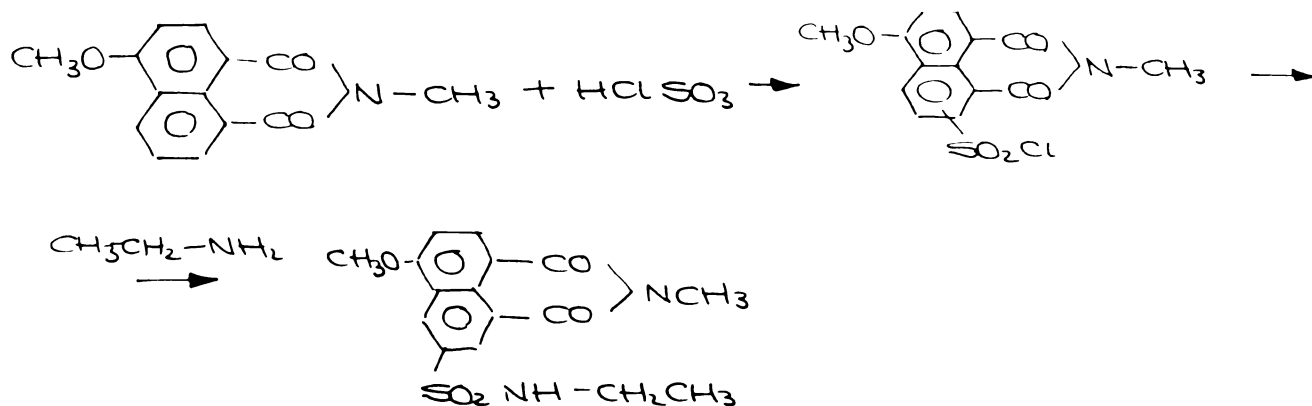
Acești albitori se utilizează la albirea optică a poliesterilor, poliamidelor și a fibrelor poliacrilonitrilice.-

TABEL III. II

SIMILARI

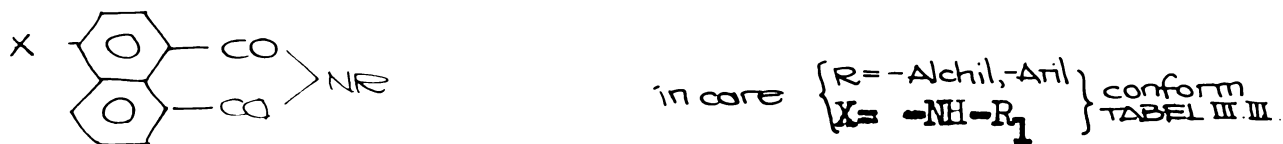
R	R ¹	R ²	ASPECT	FLUORESCENTA
-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	PULBERE SLAB GALBUIE	ALBASTRA
-CH ₂ -CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	PULBERE SLAB GALBUIE	ALBASTRA
-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	PULBERE SLAB GALBUIE	ALBASTRA
-CH ₂ -CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₂ OH	PULBERE ALBA	ALBASTRA
-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ OH	PULBERE ORANJ PAL	VIOLETA
-CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ -OH	PULBERE ORANJ PAL	VIOLETA
-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	PULBERE ALBA	ALBASTRA
-CH ₂ -CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ Cl	PULBERE ALBA	ALBASTRA
-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl	PULBERE SLAB GALBUIE	ALBASTRA
-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl	PULBERE SLAB GALBUIE	ALBASTRA
-CH ₃	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	H	PULBERE ALBA	ALBASTRA
-CH ₂ CH ₃	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{cases}$	H	PULBERE ALBA	ALBASTRA
-CH ₃	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{cases}$	PULBERE ORANJ PAL	ALBASTRA
-CH ₂ CH ₃	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{cases}$	PULBERE ORANJ PAL	ALBASTRA
-CH ₃	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	-CH ₃	PULBERE ORANJ PAL	VIOLETA
-CH ₂ CH ₃	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	-CH ₃	PULBERE ORANJ PAL	VIOLETA

Un amestec de 12,1 gr. 4-metoxi-N-metilnaftalimidă și 11,65 g acid clorsulfonic se încălzește la 120°C. timp de 4 ore. Se obțin 6,8 g clorosulfonil derivat care se suspendă în 10 cm³ apă rece și se tratează cu 3,7 g etilamină, se încălzește la 60°C. timp de 1 oră. Se obține un albitor optic care în soluții fin dispersate are o fluorescență albastră.-

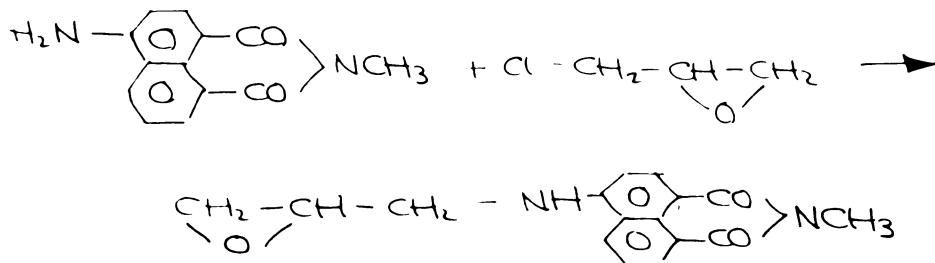


c.- Albitori optici derivați de la 4-amino-N-alkil-naftalimide [36][37][38]

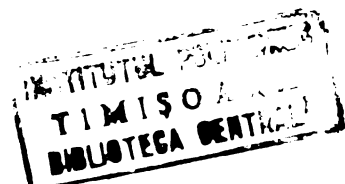
Acești albitori optici se prepară prin condensarea 4-amino-N-alkil-naftalimidelor cu halogenoderivați sau a 4-Brom-N-alkilnaftalimidelor cu amine și au formula generală:



Un mol de 4-amino-N-metilnaftalimidă se condensează cu 1 mol epichlorhidrină la reflux timp de 4 ore.-



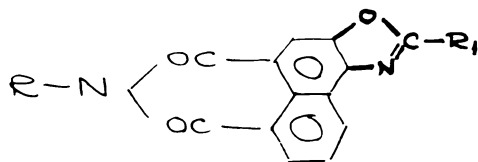
Acest albitor optic se utilizează la albirea fibrelor poliamidice.-



TABEL III. III

R	X
$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{NH}_2$
$-\text{CH}_3$	$-\text{NHCH}_3$
$-\text{CH}_3$	$-\text{NHBU}$
$-\text{CH}_3$	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_3$
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{NHCH}_3$
$-\text{CH}_3$	$-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$

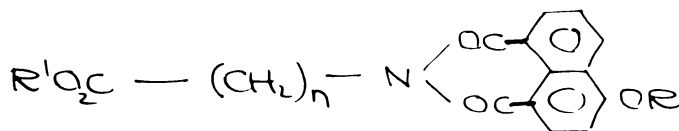
d.- Albitori optici derivați de naftalimide cu formula generală : [40][41]



în care
 $R = -\text{Alchil}, -\text{Aril}, -\text{Aralchil}$
 $R_1 = -\text{H}, -\text{Alchil}, -\text{cicloalchil}, -\text{Aril}.$

Acest tip de albitori se utilizează pentru mase plastice și se obțin prin acilarea 4-amino-3-brom-N-alchilnaftalimidelor cu cloruri acide și ciclizare ulterioară.-

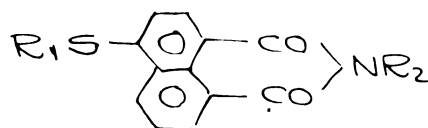
e.- Albitori pentru poliesteri, poliamide, celuloză, acetat, P.A.N., avînd formula generală : [42]



în care:
 $R = -\text{Alchil}, \text{Aril}$
 $R' = -\text{H}, -\text{Alchil}$

Un amestec de 30 g sare de sodiu a 4-sulfonafthalanhidridei și 158 g soluție de 10% $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ se fierb 4 ore, se precipită prin salare, iar produsul obținut se refluxează în MeOH și NaOH, se obțin cristale cu punct de topire $252-255^\circ\text{C}.$ -

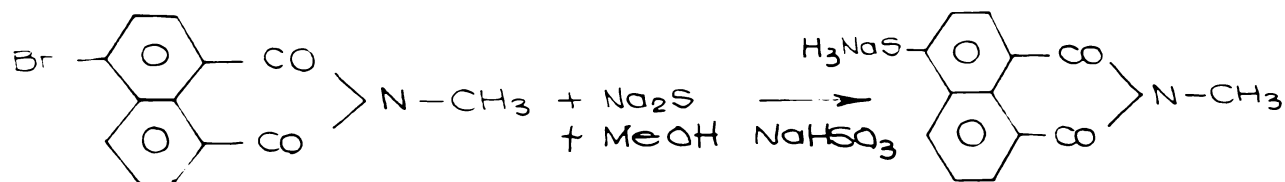
f.- Albitori optici derivați de naftalimide - cu formula generală : [43][44][45]



în care R_1 și R_2 : conf. TABEL III, IV

În literatură se indică prepararea acestor albitori optici prin tratarea 4-Brom-N-alchilnaftalimidelor cu sulfură de sodiu în mediu de alcool. Astfel, prin tratarea a 25 g N-metil-4-bromnaftalimidei cu 15 g Na_2S și MeOH 300 cm³ se refluxează 4 ore, se răcește la $50^\circ\text{C}.$ și se adaugă o soluție de 21 g

NaHSO_3 . Precipitatul purificat se acidulează cu HCl diluat; se spală cu apă, se usucă, se obțin 20 g produs cu punct de topire $214-216^\circ\text{C}$.



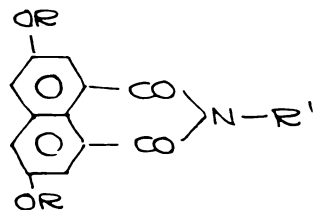
TABEL III.IV.-

R_1	R_2	PUNCT DE TOPIRE $^\circ\text{C}$
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	CH_3	101 - 102
$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$> 300^\circ\text{C}$
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	—
$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	285 - 288
$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$	196 - 201
$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	296 - 297
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	176 - 177,5
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$-\text{CH}_3$	121 - 124
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	$-\text{CH}_3$	178 - 179
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	$-\text{CH}_3$	237 - 238
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$	211 - 214

Acești albitori optici au o fluorescență albastru-
versuie și posedă o afinitate mare pentru fibre sintetice.-

g.- 3,6-Dialcoxinaftalimide [46]

Formula generală :






În care R și R': conform tabel. III V

Acești albitori au rezistență la lumină foarte bună pe fibre acetat și teron, cu λ max 432-436 nm.-

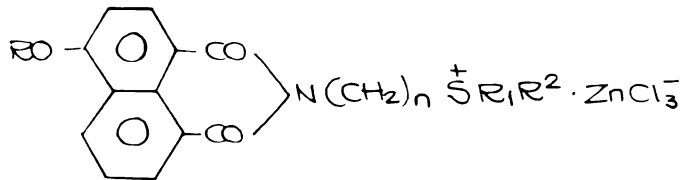
Se obțin din 3-6-dialcoxinaftalanhidridă prin tratare cu diferite amine.-

TABEL III V

R	R'	PUNCT DE TOPIRE °C
- CH ₃	- CH ₃	252 - 254
- CH ₃	-CH ₂ CH ₃	181 - 182
- CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	153 - 154
- CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	145 - 146
- CH ₃	- 	256 - 257,5
- CH ₃	-  -OCH ₃	253 - 254,5
- CH ₃	-  -CH ₃	251 - 252
- CH ₃	- H	343 - 345
- CH ₂ CH ₃	- CH ₃	198,5 - 199,5
- CH ₂ CH ₃	- CH ₂ CH ₃	146 - 147,5
- CH ₂ CH ₃	- CH ₂ CH ₂ CH ₃	116,5 - 117,5
- CH ₂ CH ₃	- CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	132 - 133
- CH ₂ CH ₃	- 	210 - 210,5
- CH ₂ CH ₃	-  -CH ₃	251 - 252
- CH ₂ CH ₃	-  -OCH ₃	214 - 215
- CH ₂ CH ₃	H	262 - 263,5
- CH ₃	H	343 - 345

n.- Albitori optici cu structură naftalimidică de tip cationic [47]

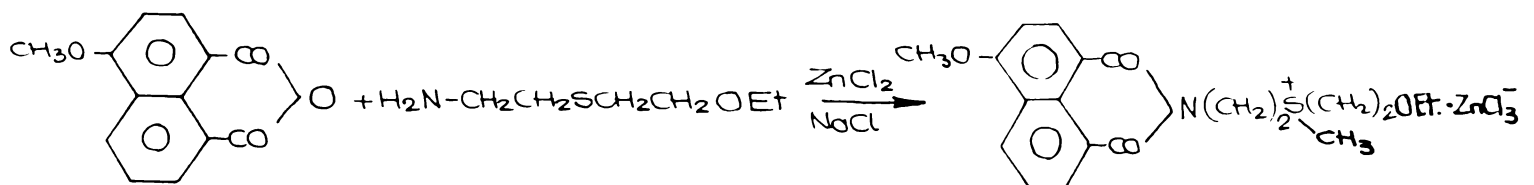
Formula generală:



în care R, R' și R² :
conform tabel III.VI

Se utilizează la fibre poliacrilonitrilice.-

Un amestec de 1 mol 4-alcoxinaftalanhidridă se tratează cu 1,1 mol H₂N-CH₂CH₂SCH₂CH₂OEt, la reflux timp de 3 ore. Produsul obținut se tratează cu Me₂SO₄ timp de 30-45 minute la 70°C., se toarnă în apă, se saiază cu NaCl și ZnCl₂.-



TABEL III.VI

R	n	R ¹	R ²	PUNCT DE TOPIRE °C
-CH ₃	2	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	-CH ₃	120-121
-CH ₃	3	-CH ₃	-CH ₃	136-136.5
-CH ₃	2	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	145 - 151
-CH ₂ CH ₃	2	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	—
-CH ₂ CH ₃	3	-CH ₃	-CH ₃	—

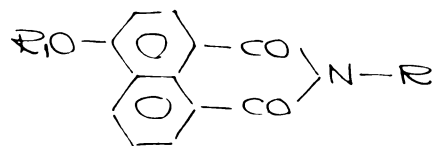
III. 1.4.- Albirea diferitelor substraturi cu albitori de tip naftalimidici [48]

Acești albitori optici se utilizează în industriile textilă, săpunului, devergenților, hîrtiei, firelor și fibrelor chimice precum și a maselor plastice și se remarcă printr-o bună stabilitate termică, însă produșii sînt mai scumpi decît cei bistriazinil stilbenici.-

Albirea optică de fibre sintetice și mase plastice în masă nu are loc cu soluții de albitori optici, ci substratul însuși este utilizat ca solvent. De altfel masele plastice nu pot fi albite decît în masă, pe cînd fibrele textile pot fi albite în masă și după ce au fost filate. Albirea în masă este mai avantajoasă deoarece se obține un alb mai profund, cu strălucire și luminozitate maximă. Obținerea de poliesteri se face prin policondensare dădu-se albitorului optic se poate face la diferite trepte ale procesului tehnologic de fabricare ale acestora, funcție de rezistența termică și chimică a albitorului utilizat.-

Reacțiile de policondensare se execută în general la temperaturi înalte și în aceste cazuri albitorul optic trebuie să fie rezistent, să nu se descompună sau să sublimeze din masă cînd aceasta este ținută la vid. De asemenea, acești albitori optici nu trebuie să ducă la modificarea timpilor de policondensare, a gradului de policondensare și a vîscozității masei topite.-

După cum s-a amintit mai sus, structura de bază a acestor albitori optici este :



Albitorii optici care se utilizează ca adaus la faza de policondensare trebuie să fie produse speciale, cu puritate deosebită, și pot fi și derivați bisbenzoxazolici, fenil-cumarinici, stilbenici și altele.-

a.- Albirea fibrelor poliesterice și poliacrilice

Redăm la pag. 90 schema de obținere a polietilentereftalatului și a fibrei poliamidice Nylon 6 și posibilitățile de introducere a albitorului optic pe parcursul

POSSIBILITĂȚILE DE INTRODUCERE A ALBITORILOR OPTICI LA FABRICAREA POLIAMIDELOR ȘI POLIESTERILOR

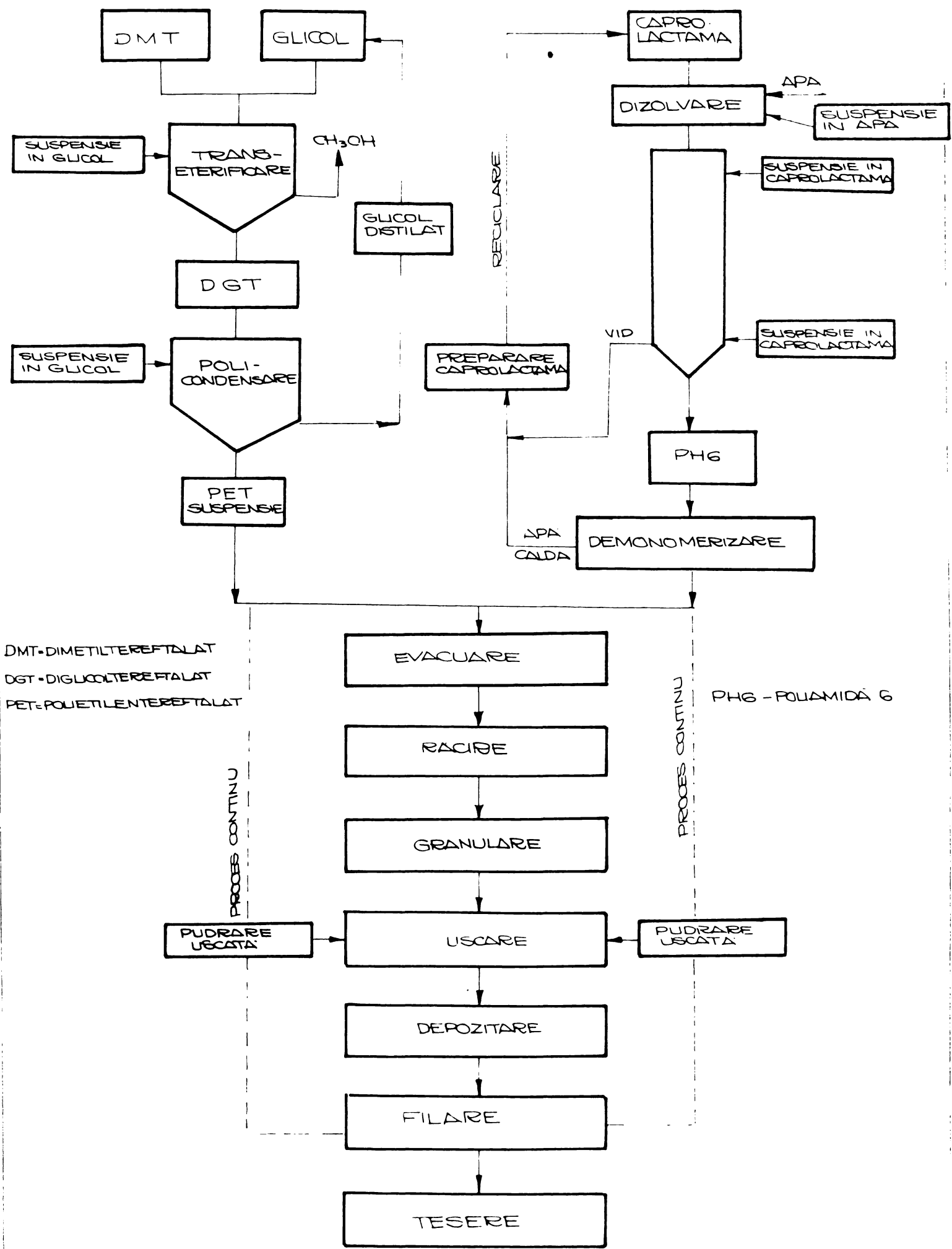


FIG 6

obținerii fibrei. (vezi fig. 6).-

Din cauza temperaturii de descompunere mică (cca. 180°C.) a acrilonitrilului, acest polimer trebuie filat din soluție, aceasta se face prin două procedee :

- filare uscată din soluții de dimetilteroftalat;
- filare umedă soluții organice și anorganice ca:

D.M.F., $ZnCl_2$ și HNO_3 ;

La filarea umedă adăugarea albitorului optic se face direct în soluție sau ca soluție concentrată de albitor optic în soluția de acrilonitril, prin injecție directă în duzele de filare.-

Din motivele enumerate mai sus, albitorii optici pentru fibre poliacrilonitrilice trebuie să aibă solubilități bune în solvenții folosiți în procesul de filare și o stabilitate termică bună la 160°C. când fibrele sînt uscate și fixate. Albitorii optici adecvați pentru albirea în masă a fibrelor poliacrilonitrilice sînt derivați de aminocumarine, furanilindazolici și naftalimidici.- (figura 6).-

b.- Albirea maselor plastice

Masele plastice (dure sau termoplastice) albe, avînd și ele o nuanță de galben, aceasta se îndepărtează prin adăugarea de albitori optici. Prin adăugarea albitorilor optici se realizează îmbunătățirea culorii granulelor, sau se obțin articole deosebit de albe cum ar fi articole de ambalaj. În contradicție cu industria de fibre sintetice, în industria de mase plastice adăugarea albitorului optic se face după polimerizare, iar pentru a obține efecte dorite trebuie ales un tip de albitor optic pentru fiecare substrat în parte. Principalele substraturi de mase plastice unde se aplică astăzi albitori optici sînt :

P.V.C. (tare sau moale)	- folii, plăci, articole de injecție
Polistiren	- plăci și articole de injecție
Poliolenă (de joasă presiune)	- acoperirea de hîrtie
Poliuretani	- acoperire
Duromeri	- plăci presate

Pe lîngă efecte de albire deosebite, albitorii optici utilizați la albirea maselor plastice, datorită specificității

de aplicare a acestora, ci trebuie să mai aibă proprietăți deosebite și anume :

- stabilitate termică pînă la 300°C.
- volatilitate mică în condițiile de prelucrare impuse.
- dispersabilitate bună în polimer.
- solubilitate în substrat.
- stabilitate la migrație(să nu migreze).

c.-Albirea fibrelor celulozice și poliacrilonitrilice.

Albirea fibrelor de celuloză și poliacrilonitrilice se poate face prin dispersarea 1 părți de 4-metoxinaftalimidă și 2 părți de agent de dispersie în 6000 părți apă.-

În baia astfel obținută se scufundă 200 părți fibre poliesterice timp de 1,5 h. și se încălzește sub presiune pînă la 120°C. După trecerea timpului de tratare, fibrele se spală timp de 15 minute cu apă ce conține alchilarisulfonat de sodiu la 90°C.-

III.2. Posibilități de asigurare a bazei de materii prime - acenaften și derivați.

Domenii de utilizare

Principala sursă de acenaften, este gudronul rezultat la distilarea cărbunilor, din care a fost izolat pentru prima dată (fracțiunea cu limitele de fierbere 250-280°C).-

Acenaftenul ocupă locul al patrulea după naftalină, fenantren și fluoren, în compoziția gudroanelor obținute la distilarea uscată a cărbunilor de pământ.-

Chimia acenaftenului, s-a dezvoltat mult în ultimii ani datorită aplicațiilor largi și multiplelor posibilități de valorificare.-

Studiile de literatură și experimentale, în legătură cu valorificarea acenaftenului pe linia insecticide-ierbicide, au început în anul 1952. În 1958, H. Fischer a arătat că efectele acenaftenului, sînt similare cu ale lindanului, avînd avantajul unei toxicități mai mici pentru om și animal.-

Unii nitroderivați ai acenaftenului, se utilizează ca ierbicide, iar o serie de derivați cu fosfor ai acenaftenului, au acțiune ierbicidă analoagă cu acidul naftilacetic. Aplicații similare, au și o serie de combinații moleculare ale acenaftenului.-

De mare interes, sînt valorificările în vederea obținerii unor produși intermediari mult utilizați în industria coloranților(acid naftalic, naftilimide etc.).-

Coloranții aroilenimidazolic și imidici derivați de la acenaften, s-au impus pe piață, fiind utilizați la vopsirea diferitelor materiale plastice și a fibrelor sintetice.-

În special, cercetătorii cehoslovaci, au obținut astfel de compuși. De la acidul naftalintetracarboxilic, prin condensare cu diamine aromatice, se poate obține o gamă variată de coloranți de dispersie, utilizați la vopsirea poliamidelor în masă.-

De asemenea, o serie de derivați ai acenaftenului, au aplicații importante, ca agenți de albire optică(majoritatea brevetelor fiind japoneze, cercetări după 1970), pigmenți pentru colorarea lacurilor și vopselelor, vopsirea poliesterilor etc.-

.. // ..

Situația existentă în țara noastră [49][50]

Avînd în vedere aceste largi posibilități de valorificare și utilizare ale acenaftenului, existența acestei materii prime nevalorificate în țara noastră, deschide interesante perspective atît teoretice cît și preparative-tehnologice.-

Un studiu preliminar de laborator, efectuat în cadrul Sectorului de compuși element-organici, Centrul de Chimie Timișoara, a permis să se obțină date orientative destul de reproductibile pe diferite șarje, asupra conținutului de acenaften, în fracțiunea de ulei mediu, de la distilarea cărbunilor de pămînt. Cercetările au dovedit că acenaftenul există în proporție de 9% în aceste uleiuri.-

Se apreciază că producția de ulei de absorbție (care conține acenaftenul în proporție de 9%), este de 5-600 tone lunar și că dintr-o tonă se pot izola 12,1 kg. acenaften de puritate 90-92%.-

În prezent, acenaftenul, este o materie primă deficitară pe piața mondială. El se importă la prețul de 156 lei/kg. (puritate 98%). În cataloagele de reactivi, figurează la prețuri de 3250 mărci vest germane (puritate 99,99%).-

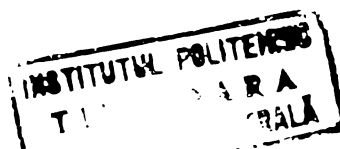
Existența unor cantități mari de deșeurii rezultate la distilarea cărbunilor la Hunedoara și Galați, asigură premise din cele mai bune valorificării acestei materii prime, de mare interes astăzi, în toate țările cu industrie chimică dezvoltată.-

Stadiul cercetărilor și posibilități de valorificare [49][50]

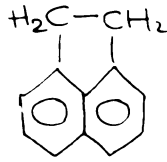
Sectorul de compuși element-organici de la Timișoara, a întreprins în anii 1969-1974, cercetări la nivel de laborator, obținînd o serie de produși noi cu acțiune pesticidă superioară produselor clorurate. De asemenea, sînt în curs cercetări privind valorificarea acenaftenului pe linia coloranților organici și agenților de albire optică.-

Se apreciază că în aceste direcții, se pot obține rezultate din cele mai importante, pentru industria noastră de coloranți organici și de mase plastice, cît și pe linia înlocuirii pesticidelor clorurate.-

.. // ..



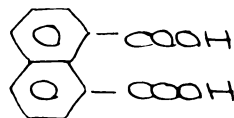
Acenaftenul(Acenaftalen) $C_{12}H_{10}$ se prezintă sub formă de cristale incolore, insolubile în apă, solubil în alcool etilic, cloroform, benzen, eter de petrol. Se mai obține sintetic prin trecerea de etilnaftalină prin tuburi de porțelan încălzite la incandescență.- [19]



Acenaftenul constituie astfel una din materiile prime existente în țară cu posibilități multiple de valorificare în industria maselor plastice, coloranților, farmaceutică, produselor fitofarmaceutice și se mai utilizează la îmbunătățirea calității uleiurilor de uns și în compoziția unor substanțe de tăbăcit.-

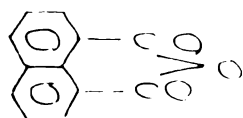
Principalii derivați ai acenaftenului utilizați la fabricarea albitorilor optici și a coloranților de dispersie

a.- Acidul naftalic. Acidul 1,8 naftalindicarboxilic, Acid Perinaftalindicarboxilic [51],[52]



Acid bibazic aromatic, conținând grupări carboxil în poziția (1,8) ale nucleului naftalinic. Formează cristale aciculare, p.t. = $270^{\circ}C$., greu solubil în apă, solubil în alcool. Se obține prin oxidarea catalitică a acenaftenului cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu de acid acetic încălzit timp îndelungat (25 ore) la reflux și urmată de deshidratarea acidului naftalic prin încălzire scurtă (1 oră) la temperatura de $200^{\circ}C$.-

b.- Anhidrida acidului naftalic



Reprezintă principala materie primă pentru obținerea de naftalimide, care sînt albitori optici superiori utilizați

la albirea fibrelor poliesterice și poliamidice. De asemenea, este materia primă principală pentru obținerea de coloranți de dispersie cu structură acenaftenică.-

Se obține la fel ca acidul naftalic prin metode de oxidare a acenaftenului în diferite medii și catalizatori, urmată de deshidratare și formarea anhidridei.-

III.3. STUDII ORIGINALE PRIVIND FABRICAREA ALBITORILOR OPTICI CU STRUCTURA NAFTALIMIDICĂ.

III.3.1. Introducere

După cum s-a arătat în studiul de literatură, naftalimidele substituite în poz.4, cu grupe donoare de electroni, prezintă o deosebită importanță în obținerea de agenți de albire optică.-

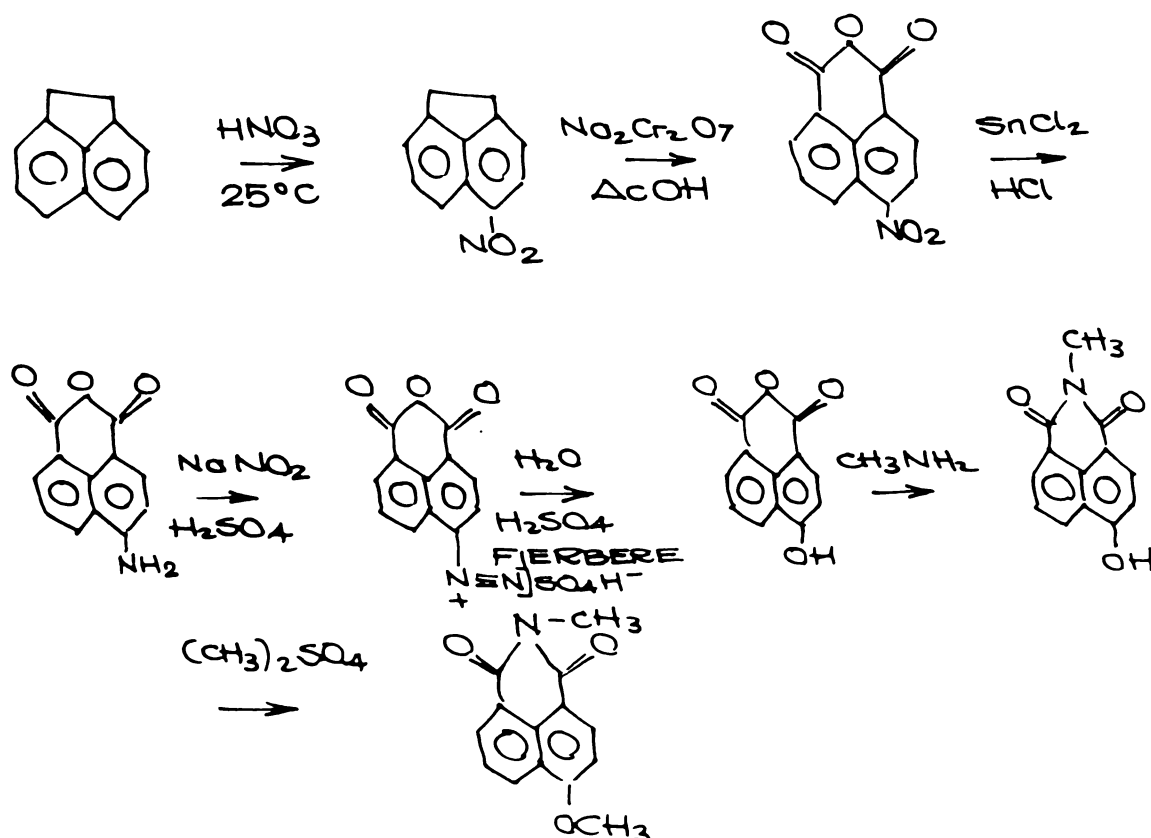
Pornind de la aceste considerațiuni, în studiul nostru am sintetizat produse active, plecând de la acenaften, 4-amino-naftalimidă și anhidridă naftalică. În acest sens vom descrie mai jos rețetele la care s-a ajuns, în fază de laborator, pentru fiecare tip și produs, cele mai bune rezultate și performanțe obținute fiind ilustrate la fiecare individ pe diferite substrata.-

III.3.2. Obținerea de intermediari utilizați în sinteza albitorilor optici naftalimidici.

În baza datelor de literatură, funcție de natura substanței de pornire, s-au abordat 2 căi principale de obținere a intermediarilor, necesari sintezei capului de serie din gama albitorilor optici naftalimidici (4-metoxi-N-metil-naftalimidă) și a omologilor săi.

III.3.2.1. Prin nitrarea acenaftenului

Schema de sinteză parcursă a fost următoarea:



a.- Nitrarea acenaftenului [53]-[63]

Varianta de nitrare la care ne-am oprit, din considerente economice, a fost aceea în care se înlătură folosirea ca mediu de reacție în raport de 8:1 pînă la 4:1 față de acenaften, a acidului acetic.-

10 g acenaften s-au adăugat, sub agitare și răcire la 15°C peste 150 g H₂SO₄ 40%, după care s-a răcit amestecul la 10°C cînd s-a adăugat prin pînă de picurare, la temperatura de 10°C, sub agitare, un amestec făcut din 20,7g H₂SO₄ 96%, 10,5g HNO₃ 82%, 18 cc H₂O.-

Amestecul nitrant se adaugă în fir subțire și continuu în timp de 1h după care se ridică treptat temperatura în 3l la 50-55°C și apoi în 1h la 70°C.-

Se răcește la 15°C, se filtrează, după care se spală, precipitatul cu apă și apoi cu sol. de NaOH 5% pînă la neutru.-

Prin recristalizare din ciclohexan s-au obținut 8,2g 5-nitroacenaften cu η = 64% și p.t. = 101°C.-

b.- Oxidarea 5-nitroacenaftenului la 4-nitronaftalanhidridă. [56],[64],[65],[59]

8,2g 5-nitroacenaften se dizolvă în 80 cc acid acetic fierbinte și sub agitare în 3h se adaugă fin mărunțit, la 20-30°C -53g Na₂Cr₂O₇·2H₂O.-

Se încălzește treptat-pe baie de apă-la 90-95°C, se menține 5h sub reflux la această temperatură. Se diluează conținutul balonului cu 200 cc apă, după care se răcește și se filtrează.-

Produsul de pe filtru-cristale oranj-se dizolvă în 70 cc K₂CO₃ ^{sol. 5%}, se filtrează, iar filtratul se acidulează cu H₂SO₄ cînd precipită 4-nitronaftalanhidridă.-

Se filtrează produsul, după care se spală cu apă.-
S-au obținut 5g cu η = 50% și p.t. = 228-230°C.-

c.- Reducerea 4-nitronaftalanhidridei la 4-aminonaftalanhidridă. [56],[53],[54],[55],[66],[57]

10g 4-nitronaftalanhidridă se dizolvă în 30 cc etanol după care se adaugă 40g SnCl₂ și sub agitare, la 76°C, se picură 40 cc HCl conc.-

S-au obținut 7,9g 4-aminonaftalanhidridă-cristale oranj- η = 90%.-

d.- Diazotarea 4-aminonaftalanhidridei și înlocuirea
grupeii diazo cu -OH. [57]

S-a realizat diazotarea produsului prin dizolvarea în H_2SO_4 conc. (sol. verde închis) a 21,3g 4-aminonaftalanhidridă și apoi diluare cu apă când precipită fin-la $5^{\circ}C$ - 4-aminonaftalanhidridă. Diazotarea a decurs - la $5^{\circ}C$ - foarte lent cca 8h.-

La fierberea produsului cu apă și H_2SO_4 - sol.^{uie} verde oliv-s-a observat degajare intensă de gaz-probabil de N_2 -și culoarea maronie s-a închis la brun roșcat.-

S-a filtrat precipitatul, după care s-a introdus peste 8g dimetilsulfat și s-a încălzit la $30^{\circ}C$ unde s-a menținut 1h și apoi la $60^{\circ}C$ unde de asemenea s-a menținut 1h, apoi s-a adăugat 2,1 g NaOH sub formă de sol.10% pentru neutralizarea excesului de dimetilsulfat.-

În continuare, la amestecul de reacție s-au adăugat 3,5g metilamină sub formă de sol.10% și s-a refluxat 24h.-

S-au separat 14g produs de culoare brun roșcat ocru (\approx cca 66% în substanță brută) cu fluorescență roz violet, dar care este înșetită de un colorant parazitar galben.-

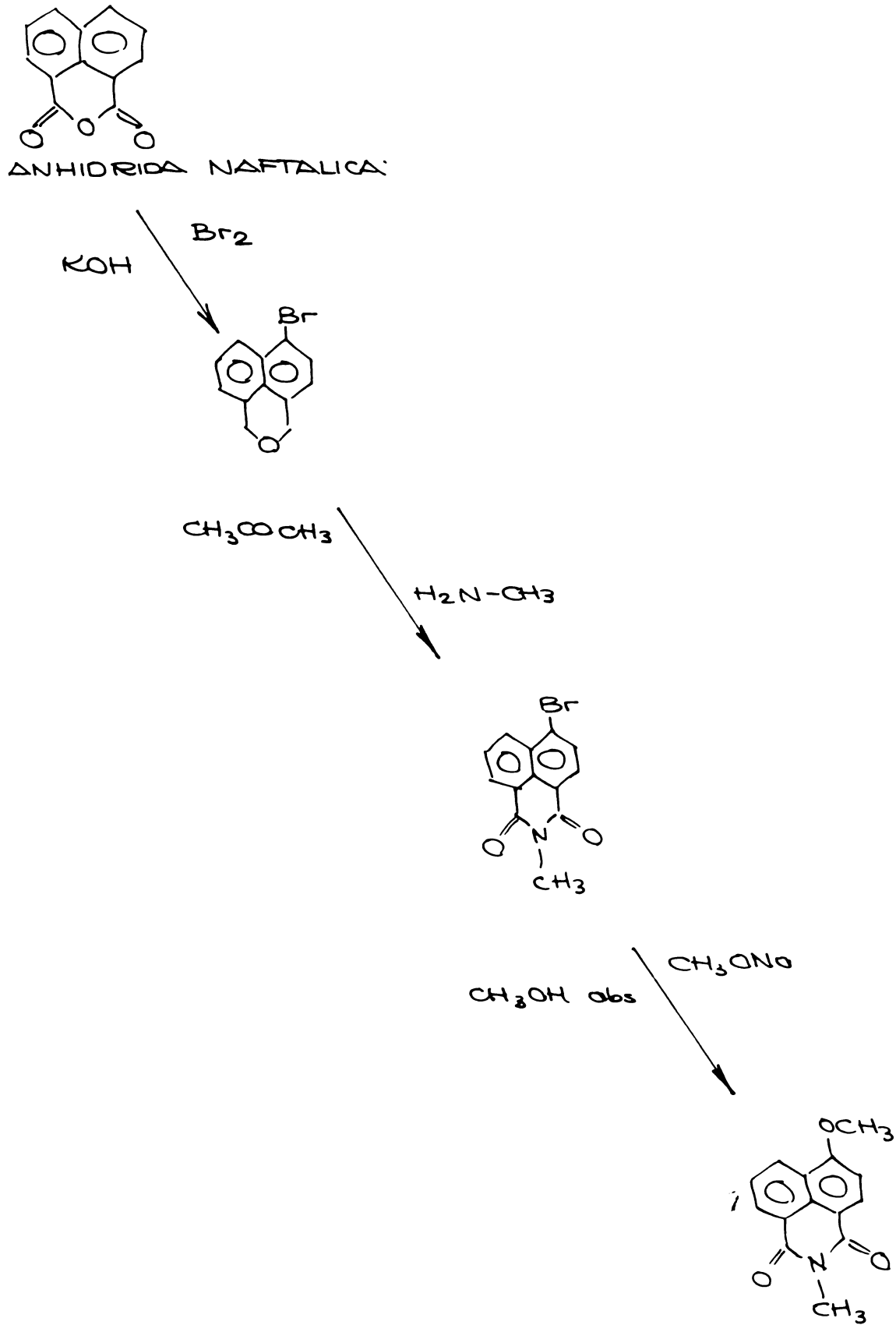
Pentru verificarea noastră, am pornit la sintetizarea agentului de albire similar plecând de la 4-aminonaftalanhidridă reactiv pur.-

Reacțiile au decurs însă ca mai sus, fără a obține albitorul liber de colorantul galben parazitar.-

Neobținând rezultate bune la purificare și nici randamente multumitoare finale, am părăsit această cale lungă și laborioasă.-

III.3.2.2.- Prin bromurarea amidridei naftalice

In laborator am sintetizat produsul pe calea:



III.3.2.2.1- Bromurarea anhidridei naftalice [67][68]

90 g(0,45 moli) anhidridă naftalică se dizolvă într-o soluție obținută din 126 g KOH și 540 ml apă.-

Se picură, sub răcire exterioară, foarte eficientă, 217,5 g. brom (2,7 moli) foarte încet, în fir subțire, continuu, în 3-4 h., fără ca temperatura să depășească 10°C.-

Se împarte suspensia în 2 porțiuni și se adaugă la fiecare 135 cc H₂SO₄ 98% diluat cu apă, astfel încât volumul suspensiei acidulate să fie de 1,7 litri pentru fiecare din cele 2 porțiuni.-

Fiecare porție se suflă cu aer 1 h. sub agitare și încălzire la 70°C. maximum.-

Se răcește. Se filtrează la 15-20°C. Se spală cu puțină apă(cam 100 cm³) pe filtru și turta se ia, se reampastează cu soluție saturată de carbonat de sodiu pînă la pH=6,5-7. Volum global cca. 500 ml.-

Se filtrează, se spală turta cu apă. Se usucă(fără încălzire în etuvă) 2-3 zile la temperatura camerei apoi la 40-50°C. în etuvă - 5-6 ore. Se obțin 120 g 4-Brom-naftalanhidridă

η = 88%, p.t. = 170°C.-

Pentru o purificare mai avansată se fac recristalizări succesive din alcool etilic (p.t. 178°C.).-

Randament după recristalizări 78%.
(pulbere amorfă alb-crem).-

S-a constatat că fierberea la 60°C. timp îndelungat a produsului obținut imediat după picurarea bromului, așa cum indică literatura, dăunează calității prin formarea unor produși brun roșcați, rășinoși.-

III.3.2.22 - Obținerea 4-Brom-N-metil-naftalimidei [69]

Se prepară de la produsul obținut mai sus prin refluxare cu soluție de Metilamină 20%.-

Din diverse încercări s-a stabilit că randamentul și calitatea optimă se obțin la un raport molar de 1:10 Br-naftalanhidridă;metilamidă,aceasta fiindⁱⁿ soluție apoasă 15-25%.-

Ca metodă de lucru:

14 g (0,05 moli) 4-Bromnaftalanhidridă se dizolvă parțial în 400 ml acetona la reflux sub agitare. Se adaugă apoi deodată 0,5 moli (15,5 g) metilamină sub formă de soluție apoasă 20%. Se observă o dizolvare mai accentuată aproape totală a suspensiei.-

Culoarea soluției devine brun închis. După circa 20-25 minute reflux, se formează o suspensie bej. Se oprește refluxarea după 2 ore, se lasă până a doua zi la răcire lentă. Se filtrează. Se usucă la temperatura de 40-50°C.-

Pulbere crem-deschis, p.t. 180°C. Obținut 12 g

η = 90%.-

Se poate recristaliza din acid acetic, p.t. = 185°C.

η = 85%.-

III.2.2.3. - Inlocuirea Br. cu metoxă [70][71]

Se poate face fie cu metanol și hidroxid alcalin, fie cu metoxid de sodiu și metanol absolut la reflux 4 ore.-

12,5 g. 4Br-N-metilnaftalimidă (0,045 moli) se dizolvă parțial cu 100 ml metanol absolut, la cald.-

Se adaugă (0,045 moli) = 2,4 g metoxid de sodiu dizolvat în alcool metilic absolut și se refluxează 5 ore.-

Încă din prima ecară, o picătură pe hirtia de filtru are aureolă fluorescentă violet (la lampa U.V.). Intermediarii anteriori acestei ultime faze nu aveau de loc fluorescență la lampa U.V.-

După refluxare se lasă la răcire lentă.-

Precipitatul cristalizat care se formează, se filtrează și se spală pe filtru cu puțin etanol sau metanol.-

Produsul e alb-bej cu p.t. = 197°C/log η = 95%.-

Se poate recristaliza de mai multe ori din metanol + dimetilformamidă 1:1. Randamentul recristalizării 70%.-

Produs alb cu fluorescență violet în xilen, acetona, acid acetic, D.M.F., metanol.-

Observații

1.- Acest produs s-a încercat să se obțină și prin inversarea ultimelor 2 faze, respectiv să se facă întâi metoxilarea bromderivatului și apoi transformarea nucleului de anhidridă naftalică în N-metil-naftalimidă.-

Reacțiile s-au condus atât la temperaturi de 55°C, solvent metanol și respectiv acetona, cât și la temperaturi mai înalte, folosind la reacția cu metilamină ca solvent apă și la reacția de metoxilare, solvent dietilenglicol.-

În ambele situații a rezultat un produs finit cu o culoare galbenă pronunțată și cu fluorescență redusă, aceasta determinându-se prin vopsire.-

III.3.3. Sinteze de albitori optici naftalimidici și proprietățile acestora.

Pornind de la anhidridă naftalică s-au sintetizat în laborator un număr de 10 albitori optici, din care, în urma testărilor coloristice, 3 au rămas în competiție.-

În continuare vom arăta procedeul de sinteză pentru fiecare produs însoțit și de ilustrații aplicative coloristice pe diverse suporturi.-

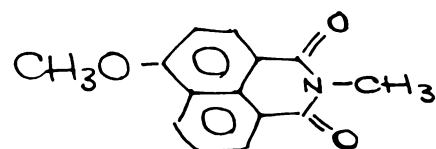
Toți produșii au fost aplicați pe suporturi de fibre sintetice, în mod corespunzător fiecărei fibre.

-Poliester	țesătură "Panzer"	aplicare pe linitest.	la 120°C
Poliacrilonitril.	fibre melana	"	la 90-95°C
-Poliamidă	țesătură "Golf"	"	la 90-100°C
-Acetat de celuloză.	țesătură mătase acetat.	"	la 80-85°C

Gradul de alb a fost apreciat prin compararea vizuală directă cu o scară de etalonare pentru grad de alb stabilită de firma CIBA-GEIGY.-

III.3.3.1 - 4-metoxi-N-metil-naftalimida

Are formula de constituție



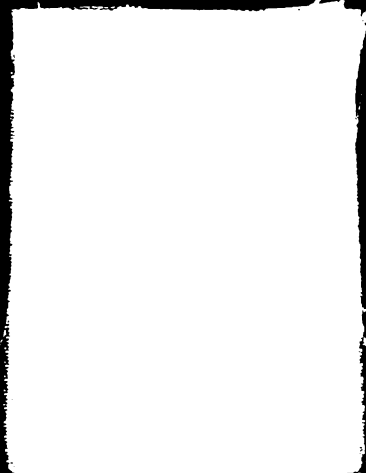
S-a obținut din 4-bromnaftalimidă (pag. 101 pct. III.3.2.2.1), prin tratarea cu metilamină și apoi înlocuirea Br cu -OCH₃ conform procedurii descris la pag. 102 pct. III.3.2.2.3. Prin adăugarea de 0,5-0,8% înălbitor față de fibră se obțin următoarele creșteri ale gradului de alb:

la poliester 25 → 100
la poliacrilonitril 20 → nu e eficient
la poliamidă 20 → nu e eficient
la acetat de celuloză 40 → 150

.. // ..

I. MATASE ACETAT
NEINALBITA OPTIC

II. IDEM INALBIT OPTIC
CU 0.5% INALBITOR

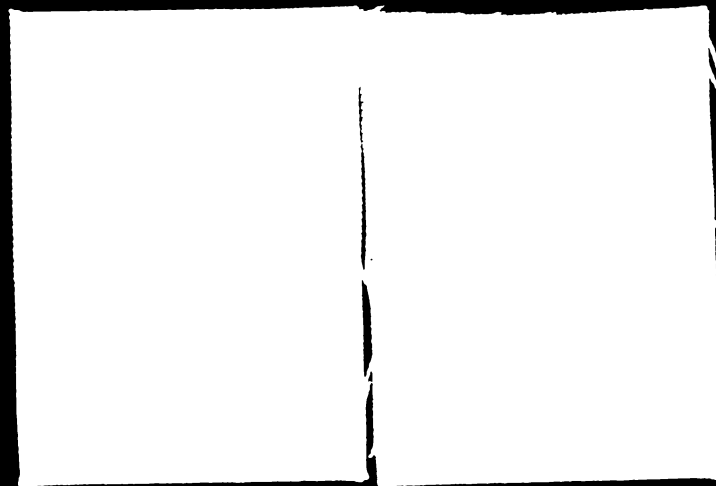


I

II

I. TESATURA POLIESTER
NEINALBITA OPTIC

II. IDEM INALBIT OPTIC
CU 0.8% INALBITOR

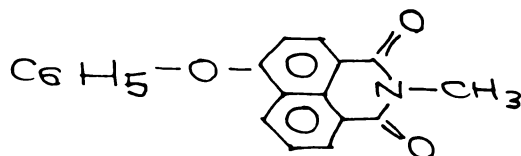


I

II

III.3.3.2.- 4-fenoxi-N-metil-naftalimida

Are formula de constituție



S-a obținut din 4-Br-N-metil-naftalimidă (sintetizată la pct. III.3.2.2.1.) prin topire alcalină cu fenol la 140°C 3 ore.- [20],[72]

14g fenol și 15g KOH se încălzesc la 140°C pentru a pierde umiditatea, apoi se răcește amestecul.-

Se adaugă 50g 4-Br-N-metil-naftalimidă.-

Se încălzesc 7 ore la 140°C, se trece amestecul topit peste o soluție de hidroxid de sodiu 1%. Precipitatul spălat, uscat, coa 50g $\eta = 99\%$, p.t. = 152°C.-

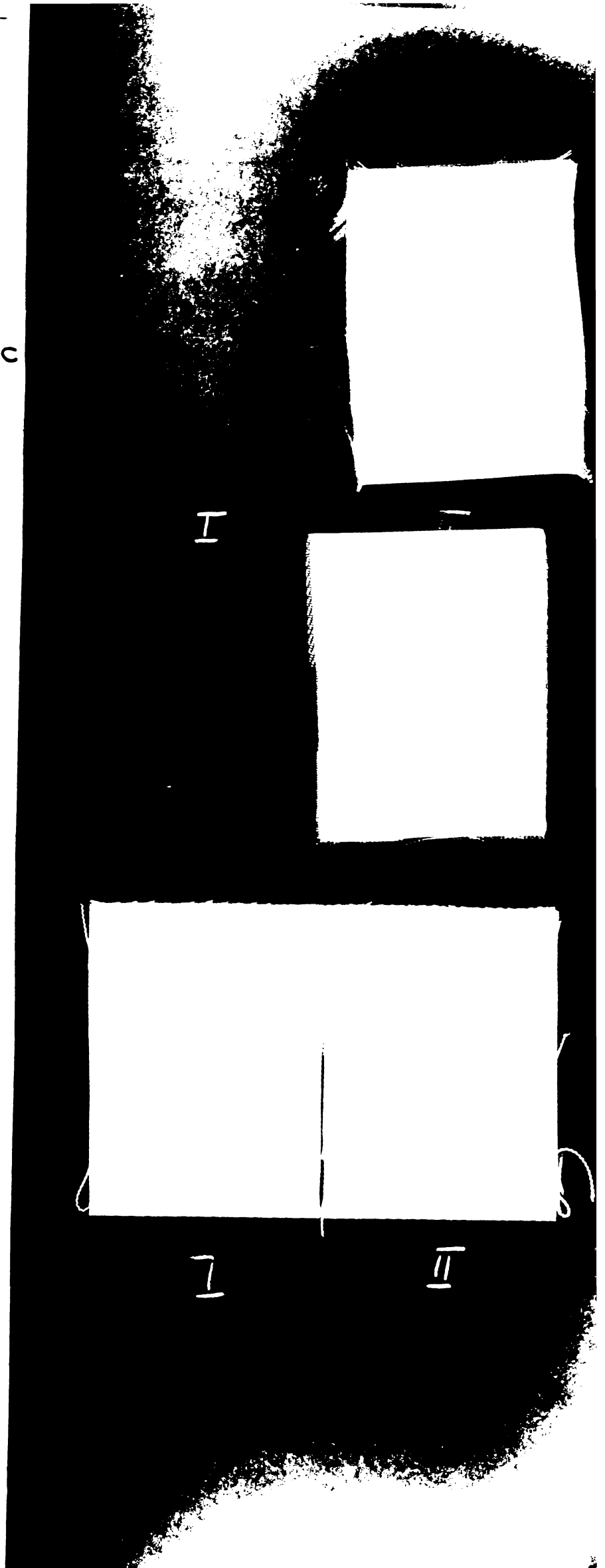
Reoristalizat din acid acetic glacial, are p.t. = 175°C.-

Prin adăugarea de 0,5-0,8% inhibitor față de fibră, se obțin următoarele creșteri ale gradului de alb:

la poliester	25	→	100
la poliacrilonitril	20	→	nu e eficient
la poliamidă	35	→	nu e eficient
la acetat de celuloză	40	→	120

I. MATASE ACETAT
NEINALBITA' OPTIC

II. IDEM - INALBIT OPTIC
CU 0,5% INALBITOR

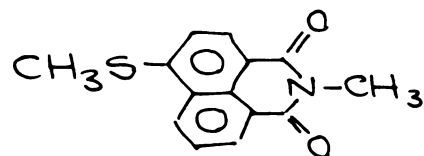


I. TESATURA POLIESTER
NEINALBITA' OPTIC

II. IDEM INALBIT OPTIC
CU 0,8% INALBITOR

III.3.3.3.- 4-metil-10-N-metil-naftalimidă [43],[44],[45]

Are formula de constituție



12,5g 4-brom-N-metilnaftalimidă cu 150 cm³ metanol și 7,5g Na₂S se refluxează 4 ore. Culoarea devine roșie.-

La început se formează un precipitat pufoș, conglomerat, voluminos care devine repede suspensie roșie.-

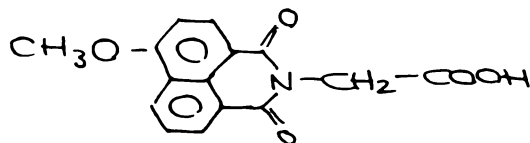
Se răcește la 50°C, se adaugă 11,25g NaHSO₃.-

Se filtrează și precipitatul se acidulează cu acid clorhidric diluat.-

Se spală cu apă, se usucă. Se obțin 9,5g produs cu p.t. 210°C η = 95%.-

Produsul prezintă o slabă absorbție în U.V. și o fluorescență nemulțumitoare pe toate suporturile.-

III.3.3.4.-Acidul 4-metoxi-1-naftalimidil-acetic
Are formula de constituție:



A fost obținut în mod analog celorlalți produși.-

2,8g 4-brom-naftalanhidridă (0,01 moli) se dizolvă parțial în 100 cm³ acetonă. Se dizolvă separat 1,5g acid aminoacetic (0,02 moli) în puțină apă, peste care se adaugă 25 cm³ acetonă. Se toarnă soluția peste prima și se refluxează 5 ore. Final se obține o soluție limpede în acetonă și un sediment nedizolvat. Se filtrează, se lasă soluția în vas deschis peste noapte, când cristalizează intens. Se filtrează. Reacția este aproape cantitativă. Se obțin 5,3g produs intermediar.-

Produsul finit se obține prin reacția intermediarului cu metoxid de sodiu (0,02 moli) la reflux 5 ore. Se lasă să cristalizeze circa 8-10 ore, după care se filtrează și se spală cu foarte puțină apă rece.-

Se poate purifica prin dizolvare în soluție de NaOH ca sare de sodiu și reprecipitare prin acidulare obținându-se cristale albe cu p.t. 250°C η = 80%(global) 2,4g.-

Produsul absoarbe slab în U.V. și chiar colorează în galben substraturile, are o eficiență mai bună pe mătase acetat.-

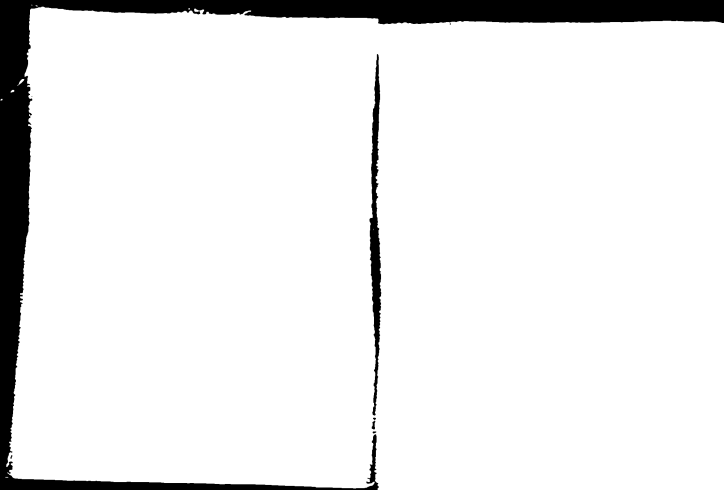
Prin adăugarea de 1-0,5 și 0,75% înălbitor față de fibră, se obțin următoarele creșteri ale gradului de alb:

la poliester	25	
la poliacrilonitril	20	→ nu e eficient
la poliamidă	35	
la acetat de celuloză	40	→ slab

.. // ..

I. MATASE ACETAT
NEINALBITA OPTIC

II. IDEM INALBITA OPTIC
CU 0.75% INALBITOR

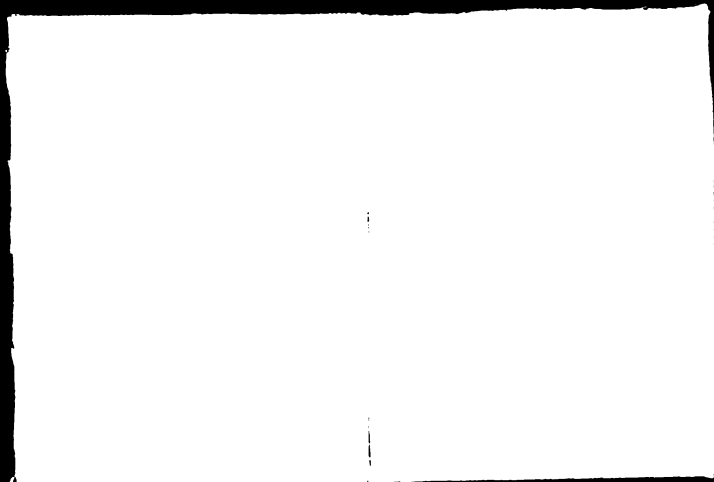


I

II

I. TESATURA POLIESTER
NEINALBIT OPTIC

II. IDEM INALBIT OPTIC
CU 1% INALBITOR

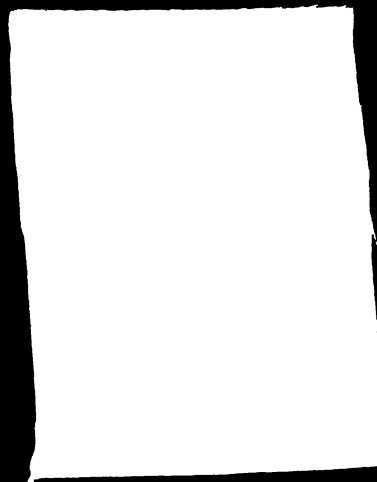


I

II

I. TESATURA POLIAMIDA
NEINALBITA OPTIC

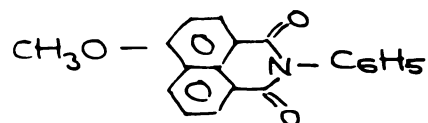
II. IDEM INALBIT OPTIC
CU 0.5 % INALBITOR



II

III.3.3.5. 4-metoxi-N-fenil-naftalimida [20],[72]

Are formula de constituție:



Există 2 variante de sinteză a 4-brom-N-fenil-naftalimidăi:

a.- 2,77g 4-brom-naftalanhidridă (0,01 moli) și 9,3g anilină (0,1 moli) se încălzesc la 180°C 10 minute.-

Se antrenează cu vapori excesul de anilină.-

Solidul rămas se filtrează. Se obțin 3,2g (0,009 moli) produs alb-crem. Randament 90%. Se poate recristaliza din etanol.-

b.-Varianta aplicată în laborator

2,77g 4-brom-naftalanhidridă (0,01 moli) se dizolvă parțial la cald în 50 cc acetonă. Se adaugă 9,3g (0,1 moli) anilină. Se refluxează 4 ore. Se toarnă soluția peste apă cu acid clorhidric conc. (1:5), precipitatul brun granulos se filtrează, se spală pe filtru cu 3 ml acetonă rece și apoi se reia cu apă cu HCl la cald (fierbere) 10-15 minute.-

Se filtrează apele cu clorhidrat de anilină, precipitatul se recristalizează din etanol. Se obțin 3g produs alb-crem ($\eta = 89\%$).-

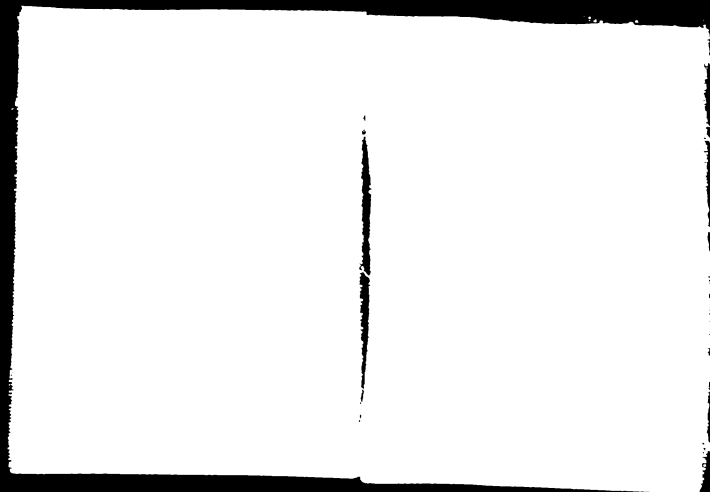
În faza II-a (de metoxilare) 3,5g 4-brom-N-fenil-naftalimidă (0,01 moli) se dizolvă parțial la reflux în 50 cc metanol absolut și se adaugă 0,05 moli metoxid de sodiu. Se refluxează 4 ore și suspensia se lasă să cristalizeze total peste noapte. Se filtrează, se recristalizează din metanol. Se obțin 2,5g produs alb, $\eta = 93\%$ p.t. = 240°C.-

Prin adăugarea de 0,1; 0,5; 0,5; 0,75% față de fibră, se obțin următoarele creșteri ale gradului de alb:

la poliester	25	→	130
la poliacrilonitril	20		
la poliamidă	35		
la acetat de celuloză	40		

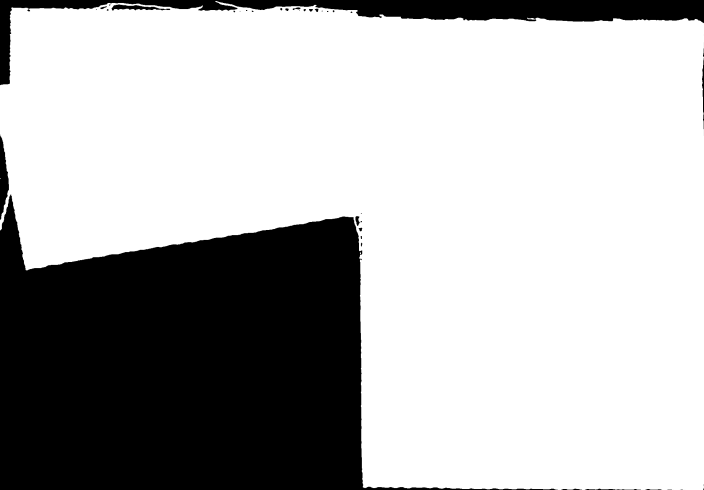
I. MATASE ACETAT
NEINALBITA OPTIC

II. IDEM INALBITA OPTIC
CU 0.75% INALBITOR



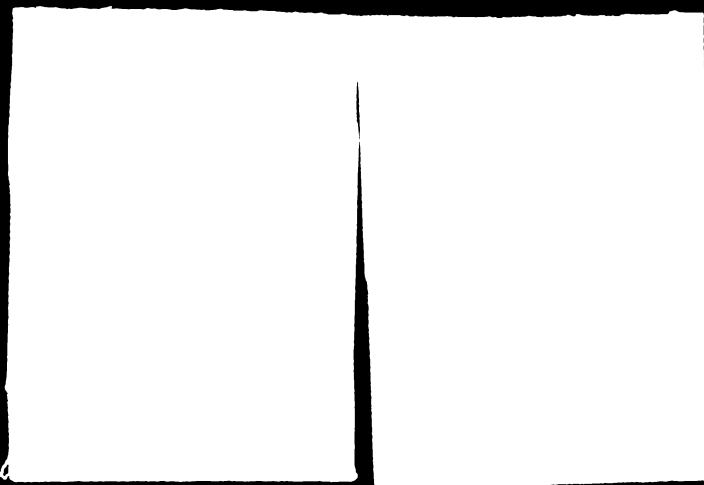
I. TESATURA
POLIACRILONITRIL
NEINALBIT OPTIC

II. IDEM INALBIT OPTIC
CU 0.5% INALBITOR



I. TESATURA POLIESTER
NEINALBIT OPTIC

II. IDEM INALBIT OPTIC
CU 1% INALBITOR



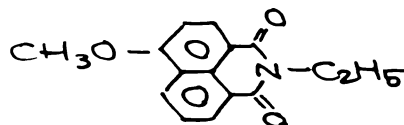
I. TESATURA POLIAMIDA
NEINALBITA OPTIC

II. IDEM INALBITA OPTIC
CU 1.5% INALBITOR

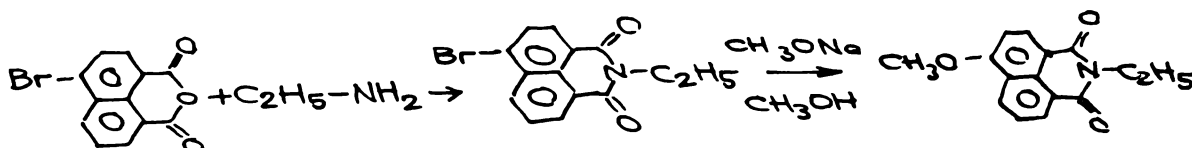


III.3.3.3. 4-metoxi-N-etil-naftalimidă [72]

Are formula de constituție:



S-a obținut după următoarea schemă de reacție:



a. Obținerea 4-brom-N-etil-naftalimidă

7g (0,025 moli) 4-brom-naftalanhidridă se dizolvă la cald în 100 ml acetonă. Se adaugă 12g (c.cao,25 moli) etilamină (17,1 cm³). Se observă o ușoară tendință de solubilizare a masei, cu închiderea culorii.-

Se refluxează 4 ore. Dacă degajarea etilaminei pe la refrigerent este prea intensă, se mai adaugă pe parcurs c.ca 10 cm³ etilamină cu 10-20 cm³ acetonă.-

La sfârșit se lasă să cristalizeze lent. Precipitatul alb obținut, circa 7g, se usucă în etuvă la 50-60°C.-

b. Obținerea 4-metoxi-N-etilnaftalimidă

6g produs uscat (0,02 moli), obținut ca mai sus, se dizolvă în 50 cc metanol absolut și se adaugă 0,1 moli metoxid de sodiu în metanol. Se refluxează 4 ore. Soluția are culoare verde. S-au mai adăugat încă 0,1 moli metoxid de sodiu pe parcurs.-

Soluția a devenit limpede. S-a răcit lent după cele 4 ore reflux. S-a filtrat, s-a spălat pe filtru cu 5 ml metanol foarte rece. Cristalele obținute, de culoare galben-verzui deschis, circa 4,6g η = 90%, au avut p.t. = 150°C.-

Prin adăugarea de 0,75% înălbitor față de fibră, se obțin următoarele creșteri ale gradului de alb:

la poliester	25	→	140
la poliacrilonitril	20	→	nu e eficient
la poliamidă	35		
la acetat de celuloză	40	→	150

.. // ..

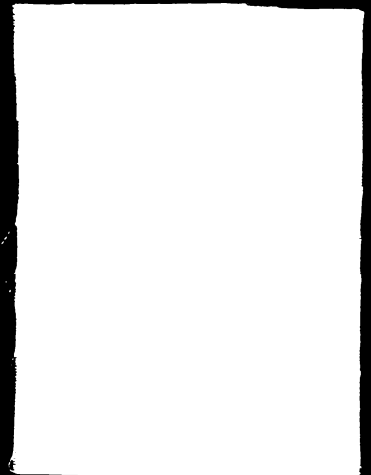
I. MATASE ACETAT
NEINALBITA OPTIC

II. IDEM INALBITA OPTIC
CU 0,75% INALBITOR



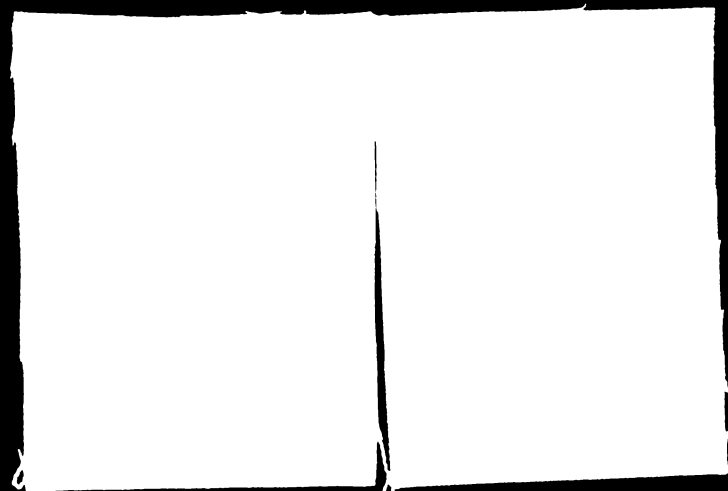
I

II



I. TESATURA POLIESTER
NEINALBIT OPTIC

II. IDEM INALBIT OPTIC
CU 1% INALBITOR



I

II

I. TESATURA POLIAMIDA
NEINALBITA OPTIC

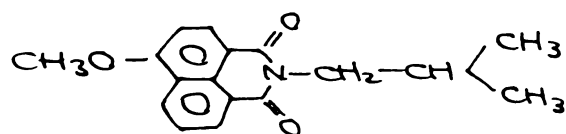
II. IDEM INALBITA OPTIC
CU 0,75% INALBITOR



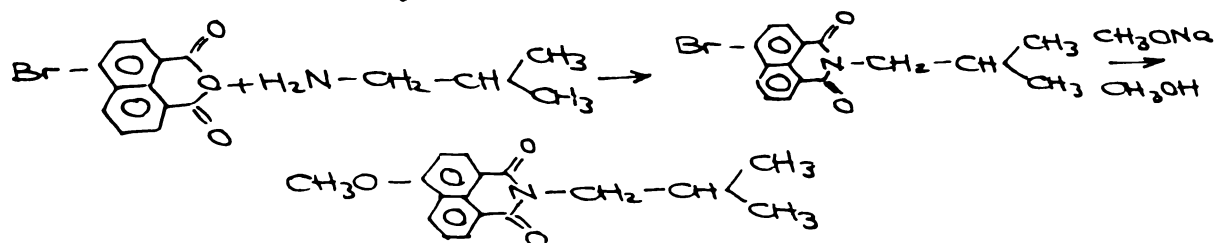
I

III.3.3.7.- 4-metoxi-N-izobutil-naftalimida

Are formula de constituție:



Schema de reacție urmată



S-a lucrat exact după metoda descrisă pentru ceilalți produși. În final s-a spălat pe filtru cu apă și puțin acid acetic pentru îndepărtarea excesului de alcalinitate.

Produsul finit obținut, este alb-ușor gălbui, sub formă de cristale acidulare.

Randament global = 70% față de 4-brom-naftalanhidridă.

Prin adăugarea de 1; 0,5; 0,25; și 0,5% înălbitor față de fibră, se obțin următoarele creșteri ale gradului de alb:

la poliester	25	165
la poliacrilonitril	20	
la poliamidă	35	
la acetat de celuloză	40	120

.. // ..

I. MATASE ACETAT
NEINALBIT OPTIC

II. IDEM INALBIT OPTIC
CU 0.5% INALBITOR



I

II

I. TESATURA
POLIACRILONITRIL
NEINALBIT OPTIC

II. IDEM INALBIT OPTIC
CU 0.5 INALBITOR

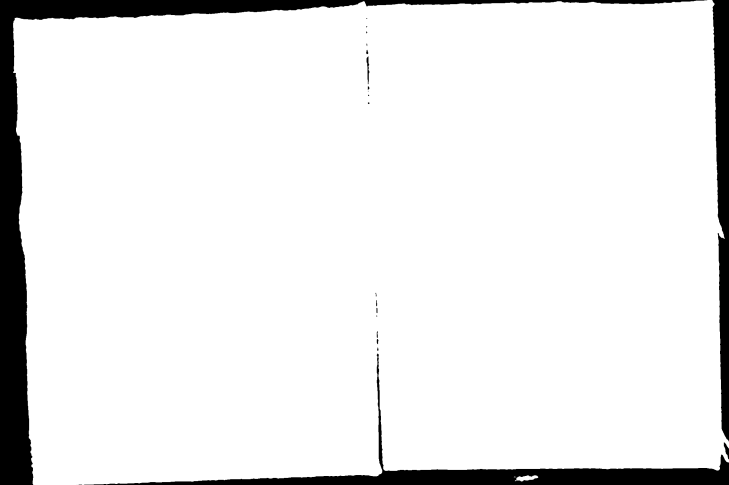


I

II

I. TESATURA POLIESTER
NEINALBIT OPTIC

II. IDEM INALBITA OPTIC
CU 1% INALBITOR

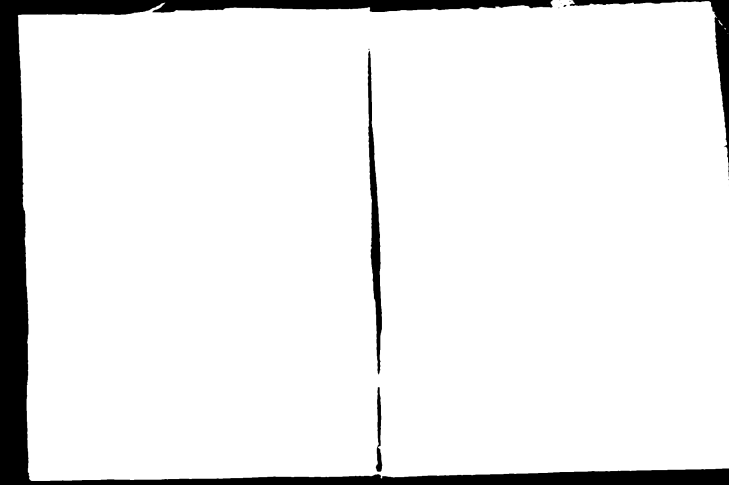


I

II

I. TESATURA POLIAMIDA
NEINALBITA OPTIC

II. IDEM INALBITA OPTIC
CU 0.75% INALBITOR

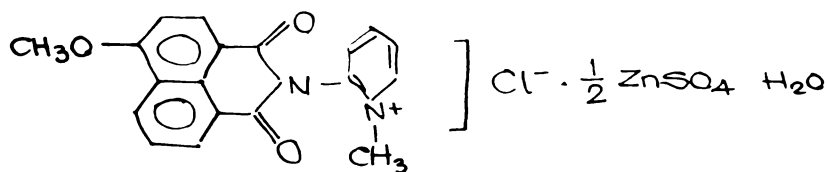


I

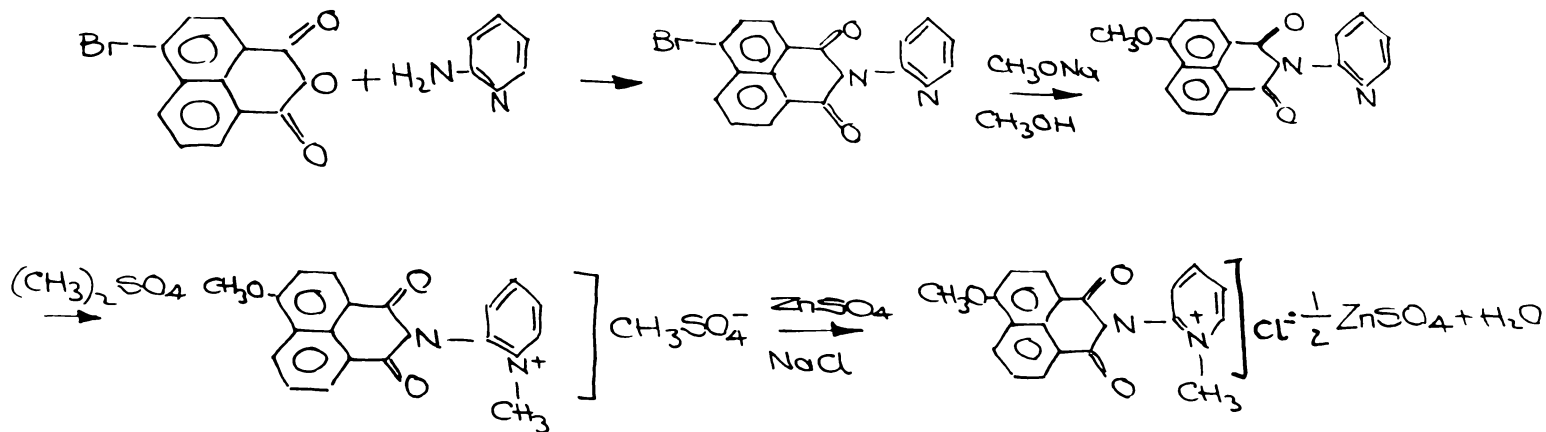
II

III. 3.3.8 - clorhidrat de 4 metoxi-N-(2-piridil)-naftalimidă coprecipitat cu sulfat de Zn

Are formula de constituție



S-a obținut prin razele : [71]



14 g. 4-bromonaftalanhidridă (0,05 moli) și 5,2 g 2-amino-piridină (0,055 moli) se amestecă cu 100 cm³ etilen-glicol. Se refluxează 5 ore la 130-140°C.-

a.- La începutul reacției se observă solubilizarea totală a masei de reacție apoi după circa 1 oră s-au format cristale nisipoase crem. După 5 ore se lasă în răcire, se filtrează a II-a zi și se recrystalizează din alcool etilic cu cărbune animal. Cristale albe-gălbui, 16,0 g, p.t.=240°C. $\eta = 99\%$.-

b.- S-au luat 18 g 4-bromo-N-(2-piridil)naftalimidă (0,05 moli) și s-au refluxat în 300 cc metanol absolut 4 ore cu 6 g Na sub formă de metoxid de Na în metanol (100 cc). Masa se îngălbenește, se îngroașă. Se răcește, se filtrează. Colorație galben intens, fluorescența violet. Se obțin 14 g produs uscat $\eta = 93\%$, p.t. = 240°C.-

.. // ..

c.- 14g produs intermediar se pun peste 92 cm³ dimetil sulfat încălzit la 75°C. Adăugarea se face în porții mici. La sfârșit se mai adaugă încă 20 cm³ dimetilsulfat. Se menține cu atenție 3h la 130°C și încă o oră la 140°C. Se observă o ușoară fierbere. Se fac probe de solubilizare în apă până ce masa devine perfect solubilă. Cînd ultima probă corespunde, se adaugă apă pînă la un volum de 1500 ml pentru descompunerea sulfatului de dimetil. Se agită 1-2 ore mai întîi la rece, după care se fierbe cu cărbune animal, concentrîndu-se pînă la 300 cm³ după care se filtrează.-

În filtrat se adaugă, sub agitare, 5g ZnSO₄ și 60g NaCl cînd precipită produsul finit. Prin filtrare și uscare s-au obținut 16g produs de culoare galben deschis.-

Prin adăugare de : 0,6 ; 0,5 ; 0,5 și 0,5 % înalbitor față de fibră, se obțin următoarele creșteri ale gradului de alb :

la poliester 25	—————→	165
la poliacrilonitril 20	—————→	80
la poliamidă 35	—————→	100
la acetat de celuloză 40	—————→	140

I. MATASE ACETAT
NEINALBITA OPTIC

II. IDEM INALBITA OPTIC
CU 0.5% INALBITOR

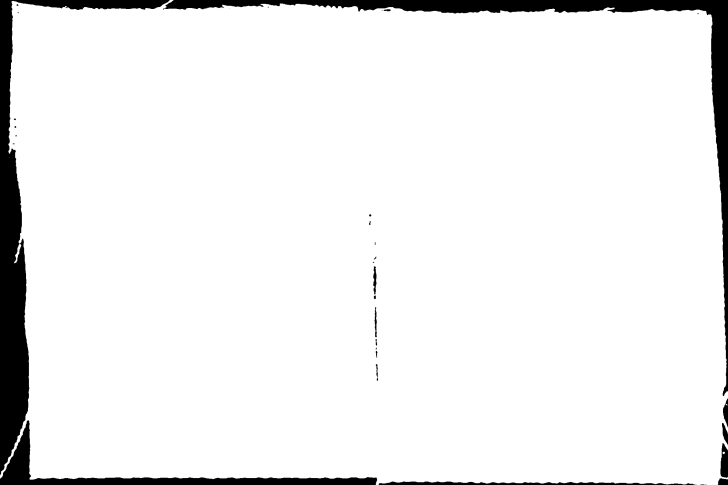


I

II

I. TESATURA
POLIACRILONITRIL
NEINALBIT OPTIC

II. IDEM INALBIT OPTIC
CU 0.5% INALBITOR



I

II

I. TESATURA POLIESTER
NEINALBITA OPTIC

II. IDEM INALBIT OPTIC
CU 0.6% INALBITOR



I

II

I. TESATURA POLIAMIDA
NEINALBITA OPTIC

II. IDEM INALBITA OPTIC
CU 0.5% INALBITOR

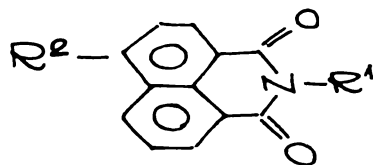


I

II

III. 3.4. Discuții

Albitorii de tip naftalimidic s-au impus pe piața mondială drept cei mai buni albitori utilizabili pentru fibrele poliacrilonitrilice. Studiile noastre au demonstrat că acești compuși sînt la fel de valoroși și în înalbierea altor tipuri de materiale textile. Ținînd seama de aceste rezultate precum și de faptul că distilările de la Hunedoara și Galați ar putea asigura baza de materii prime pentru obținerea acestor produși, s-a întreprins acest studiu la scară de laborator și scară tehnologică. Trebuie de la început să menționez faptul că între probele de laborator (discutate în această teză) și probele tehnologice există un acord perfect. S-au studiat în acest scop 10 albitori naftalimidici, cu formula generală 1



1

în care s-a variat atât substituentul legat de atomul de azot (R^1) cît și substituentul din poz. 4 a sistemului naftalimidic (R^2).

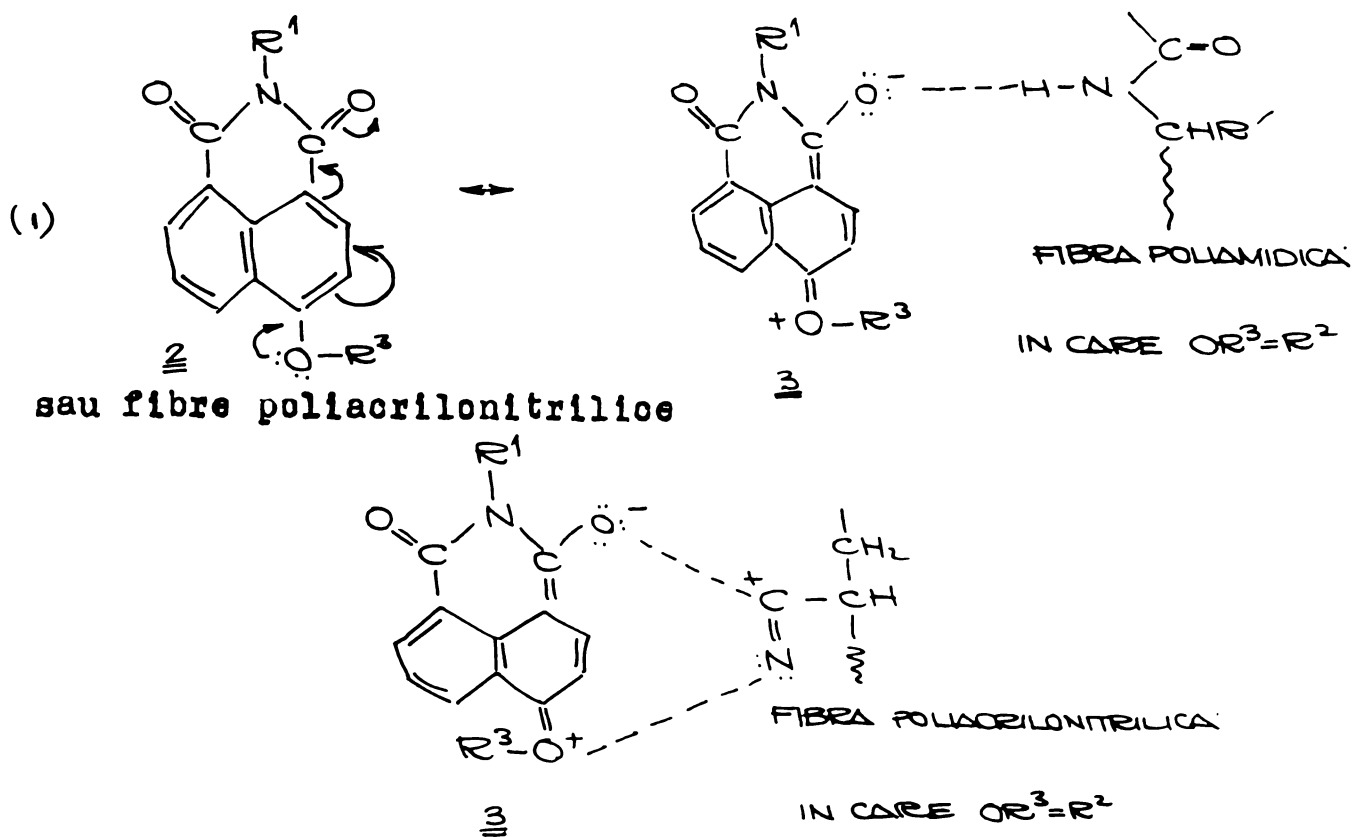
În alegerea celor două tipuri de substituenți s-a ținut seama de următorii factori:

1. Proprietățile care trebuie conferite albitorului naftalimidic. Aceste proprietăți sînt legate pe de o parte de absorbția sistemului naftalimidic în UV și vizibil, iar pe de altă parte de posibilitățile de fixare a acestor compuși pe fibra textilă sau a modului de aplicare în practică. Astfel, introducerea unei grupe donoare de electroni în poz. 4, așa cum s-a mai arătat (v. pag. 71), poate extinde sistemul conjugat naftalimidic determinînd absorbția la lungimi mai mari de undă.

Efectul unei grupe amino fiind mult prea puternic, studiul nostru s-a limitat în special la grupe alcoxi (9 din 10 cazuri studiate) și grupa metil-tio.

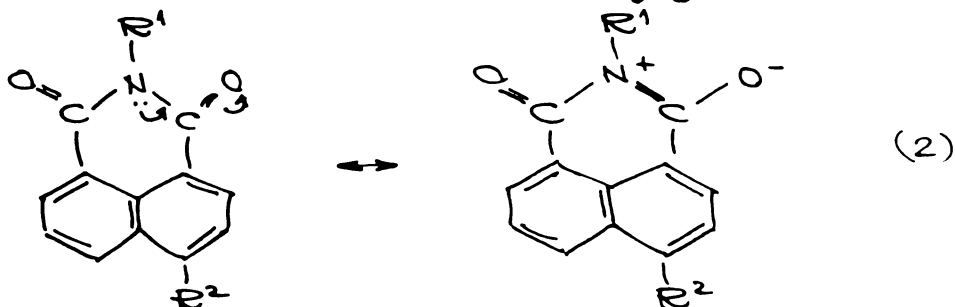
Asemenea grupe, în raport cu grupa amino, vor determina absorbția în domeniul dorit, putînd totodată avea afinitate pentru fibre poliamidice.

.. // ..

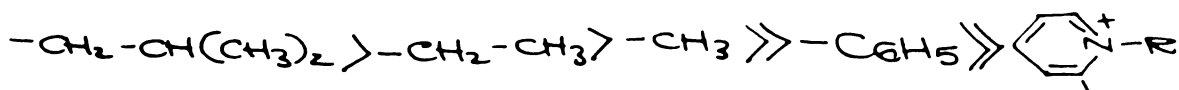


2. Temperatura acțiunii grupei auxochrome sau intensificarea ei.

Un mod de reglare a efectului grupei auxochrome din poz.4 (RO) s-a realizat prin varierea substituentului R^1 legat de atomul de azot. Trebuie ținut seama că principalul tip de conjugare care intervine în naftalimide este conjugarea amidică:



conjugare care trebuie să îmbunătățească posibilitățile de fixare pe fibre poliamidice dar poate interveni negativ în proprietățile optice ale acestor compuși. Evident grupa R^1 poate influența procesul (2) și prin aceasta ponderea lui (1) în determinarea structurii reale a moleculei. În acest scop s-au ales diverse grupe alchil variind în puterea lor respingătoare de electroni și anume:



1) Celălalt mod de modificare al influenței grupei alcoxi din poz. 4 în conjugarea de tip (1) a fost varierea radicalului R^3 din $OR^3=R^2$ (v. formula 1 și 2).

.. // ..

Evident o grupă atrăgătoare de electroni legată de oxigen (R^3) opune participării grupei R^2 la stabilizarea moleculei prin conjugare. S-au ales drept grupe R^3 reprezentative grupele CH_3 (respingătoare de electroni) și C_6H_5 (atrăgătoare de electroni).

3. Accesibilitatea materiilor prime

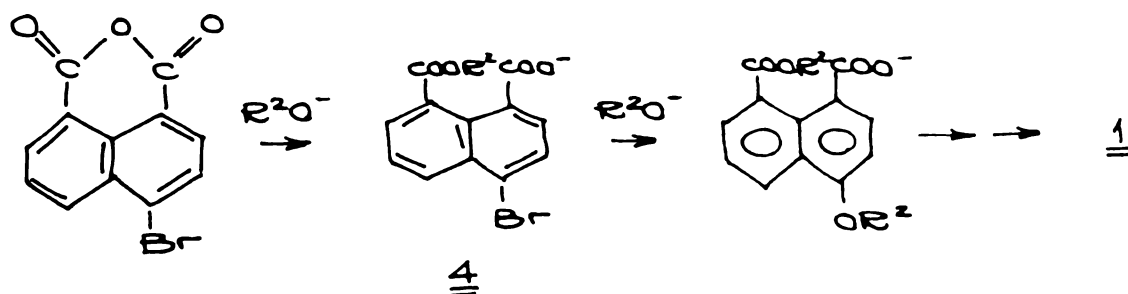
În alegerea substituenților R^1 și R^2 s-a ținut seama de accesibilitatea reactanților și mai cu seamă accesibilitatea aminei R^1-NH_2 . Aminele folosite în lucrare sînt materii prime accesibile, folosite larg în industria organică (metilamină, anilină) sau în industria de medicamente de sinteză (α -aminopiridina). Glicocolul, H_2N-CH_2-COOH a fost folosit atît pentru a permite o mai bună stabilizare a derivatului naftalimidic cît și pentru o fixare mai bună a albitorului optic pe fibra textilă.

4. Pornind de la ideea valorificării subproduselor distilărilor de la Hunedoara și Galați, în obținerea derivaților cu structură 1 s-a încercat o variantă pornind direct de la ace-naften (v. schema pag. 97). Schema de reacție implică o reacție de nitrare a acestuia (se beneficiază astfel de efectul de orientare al grupelor alchil din pozițiile peri ale naftalinei) urmată de oxidarea acenaftenului (făcîndu-se astfel uz de efectul dezactivant al grupei nitro asupra nucleului naftalinic). Procesul s-a dovedit a avea un randament global mic (circa 1%), produsul final de reacție fiind impurificat cu un colorant nedorit.

Varianta aceasta tehnologică a fost părăsită.

5. O altă variantă de sinteză folosită în studiu, a avut drept bază de materie primă anhidrida naftalică (v. pag. 100). După transformarea acesteia în anhidridă 4-bromnaftalică, s-au urmărit 2 căi de obținere a derivatului de tip 1:

a. Substituția premergătoare a bromului din poz 4 urmată de ciclizarea cu o amină potrivită.



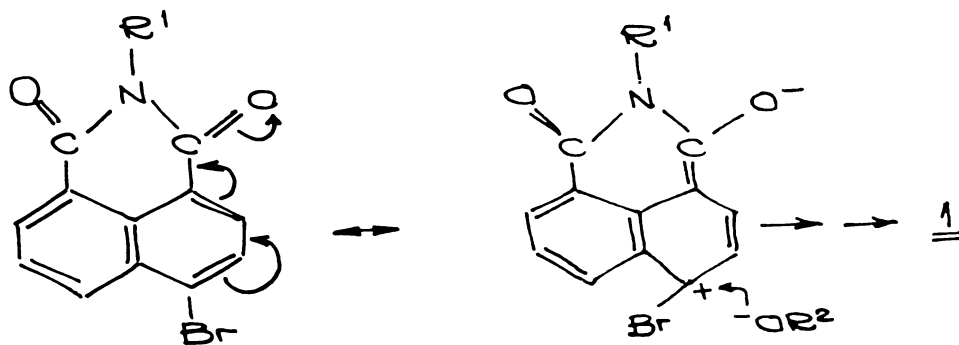
Varianta aceasta s-a dovedit a da rezultate slabe.

Intr-adevăr, este de presupus că în prima fază s-ă se consume un mol de nucleofil pentru deschiderea anhidridei ciclice.

.. // ..

În intermediarul 4 format, substituentul din para față de brom ($-COC^-$) nu mai poate activa substituția bromului (grupă slab atrăgătoare de electroni sau chiar respingătoare, avînd o sarcină negativă întreagă).

b. Varianta care se recomandă în lucrare implică transformarea anhidridei în naftalimidă, substituția bromului făcîndu-se în acest derivat. Este de presupus că nucleul alchilimidic este mai stabil față de reactantul nucleofil folosit, grupa imidică putînd astfel activa substituția bromului din poz.4



În toate variantele încercate de noi s-au obținut randamente excelente în produsul dorit.

-

IV.- MĂSURAREA CULORILOR.

IV. 1.- Principii de măsurare a culorilor [73]

Pentru a provoca senzație de culoare, obiectele colorate trebuie să fie luminate de o sursă, dar repartiția energiei spectrale a razelor care luminează obiectul (intensitatea sursei) influențează considerabil aspectul colorat al acestuia.-

În aceste condițiuni, pentru măsurarea culorii s-a convenit a nu se lucra decât cu 2 repartiții de energie - aceasta fiind asigurată prin norme internaționale - lumina medie a zilei numită sursă etalon C și lumina unei lămpi cu incandescență numită sursă etalon A, între ele existînd un raport fix al repartițiilor de energie.-

Prin aceste măsuri energia luminoasă reflectată de obiect pătrunde în ochi unde este transformată de receptori sensibili, care sînt situați pe retină, în semnale nervoase ce provoacă în creier impresia de culoare.-

În urma a numeroase încercări s-a constatat că ochiul omensc poate interpreta exact viziunea de culoare dacă se admite că în retină există 3 receptori de sensibilitate spectrală diferită, care conduc la creier. Aceasta semnifică că fiecare culoare poate să fie suficient caracterizată prin 3 cifre: nuanța (cromaticitate), înălțime a tonului (saturație) și intensitate luminoasă (luminozitate).-

Zonele de sensibilitate spectrală a celor 3 receptori ai ochiului au fost determinate prin încercări și au fost stabilite norme internaționale în 1931 de către C.I.E. (Comisia Internațională de Iluminare), cînd s-a adoptat și diagrama X, Y, Z. - C.I.E.-

Cei trei centri pot fi repartizați sub numele de curbe spectrale X, Y, Z ale unui ochi cu vizibilitate normală, curba Z fiind sensibilă la lumina albastră, curba Y indică zona de sensibilitate din zona verde, iar curba X este sensibilă la roșu, ea impietînd puțin și asupra albastrului.-

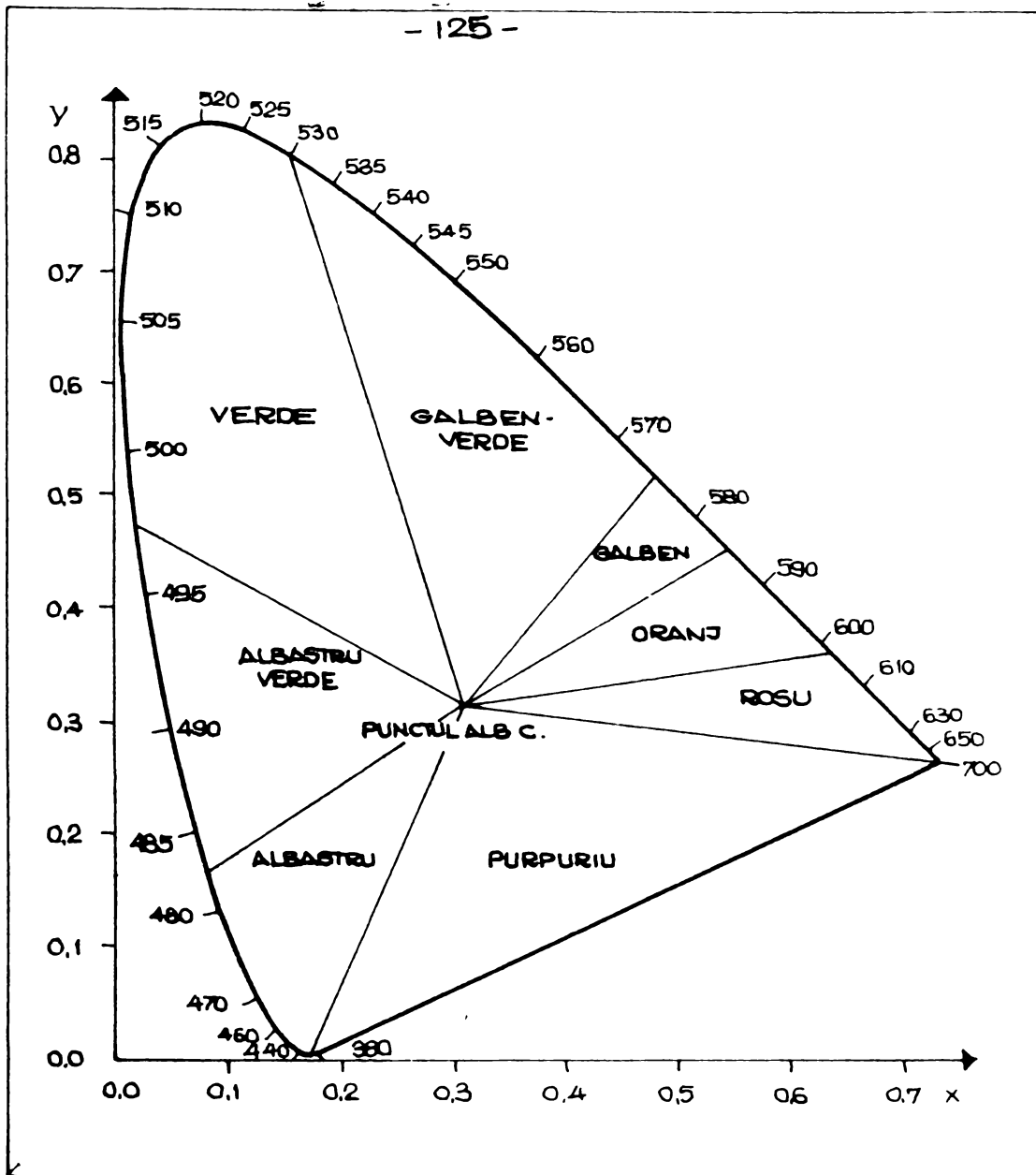


FIG.7.

- Punctul C. reprezintă punctul acromatic sau punctul alb.-

- Culorile de la stînga la dreapta : verde, verde galben, galben, galben, oranj, roșu, purpuriu, albastru, verde-albastru.-

IV.2 . . . - Tehnica măsurării gradului de alb [73][74]

Activitatea înălbitorilor optici, din punctul de vedere al realizării eficienței lor de utilizare - ridicarea calității "de alb" a suportului respectiv se apreciază, atât vizual cât și prin metode fizice obiective, cu ajutorul unei aparaturi adecvate.-

Aprecierea vizuală necesită întrunirea mai multor condiții pentru a fi corectă:

1.- condiții standard de iluminare (atât ca intensitate și incidență cât și în privința conținutului în radiații ultraviolete a sursei de lumină);

2.- utilizarea unor etaloane corect construite în sensul cuantificării calității treptelor calitative ce apar când se execută o serie de încercări;

3.- esanțioanele suporturilor înălbite optic, ce urmează a fi evaluate trebuie să prezinte o aceeași nuanță a albului obținut (verzui sau violaceu etc.);

4.- observatorul trebuie să fie suficient de experimentat pentru a nu contribui în mod nedorit la subiectivitatea determinării.-

S-au găsit modalități de asigurarea unor determinări vizuale corecte și reproductibile (mai ales în practica curentă a unităților industriei textile), prin realizarea unei iluminări neutre a probelor, prin orientarea lor perfect paralelă ținând seama și de structura de desen geometric (contextură) atunci când se execută compararea unei mostre înălbite optic cu o mostră din același suport, neînălbită optic.-

De asemeni, observarea vizuală a efectelor de înălbire optică în lumină ultravioletă prezintă o precizie îmbunătățită, cu condiția însă ca înălbitorii optici respectivi să fie de același tip chimic.-

În ultimii ani însă, aprecierile vizuale se execută prin comparare cu o scară de etaloane (trepte), realizate prin efectuarea unor înălbiri optice consecutive crescătoare, echidistante sub raportul observării vizuale. Aceste serii de etaloane, executate în general de firme producătoare de înălbitorii optici (de ex. Ciba - Geigy - Wolfen) - și care sînt un sprijin prețios pentru practicianul din industria de aplicare - sînt alcătuite pe baza unor formule deduse din caracterizarea efectelor de alb

cu ajutorul mărimilor fizice - în speță a valorilor tricromatice determinate pe calea determinărilor obiective. Se vede deci, că astăzi chiar și aprecierea vizuală face uz de metode fizice.-

Indiferent de modul de apreciere - și implicit de exprimare, valoarea "de alb" a unui suport înălbit optic se caracterizează prin așa numitul grad de alb - termen acceptat într-un consens unanim de producătorii și de utilizatorii înălbitorilor optici și care desemnează calitățile produsului în privința performanțelor sale de utilizare.-

Metode fizice de apreciere a gradului de alb: în afară de evaluarea obiectivă, aceste metode prezintă și avantajul de a permite o exprimare numerică a rezultatelor obținute.

Cele mai răspândite metode au la bază măsurarea remisiei unei suprafețe înalbite optic. Atunci când se utilizează în acest scop un fotometru cu 3 filtre (de ex. leucometrul întreprinderii VEB Zeiss-Jena, introdus în mod aproape general la evaluările gradului de alb în industria celulozei și hirtiei). Aprecierile care se fac sînt viciate de o eroare pe care încercăm s-o schițăm în cele ce urmează :

Leucometrul menționat este dotat cu cele 3 filtre pentru transmisie, ce au centrele de greutate situate la 614, 522 și 459 n.m. În practica industrială curentă, se folosește numai filtrul albastru - corespunzînd la 459 n. m., iar valoarea de remisie utilă pe acest filtru este considerată cu exprimînd gradul de alb al suportului respectiv. Acest fel de determinare este utilizabil numai cînd înălbitorii optici al căror efect se testează, duc la nuanțe identice ale albului obținut. Dar chiar și în acest caz, se poate întîmpla ca determinarea să nu beneficieze de cele mai optime condiții. Dacă se trasează curba de remisie, măsurată pentru toate lungimile de undă între 400-700 n.m. (măsurare efectuată pe aparatul de măsurare obiectivă a culorii RFC₃ - de la firma Optim Zeiss) se obține pentru un suport textil celulozic înălbit optic cu 0,75% Stralox MCM, o diagramă de forma : (FIG 8)

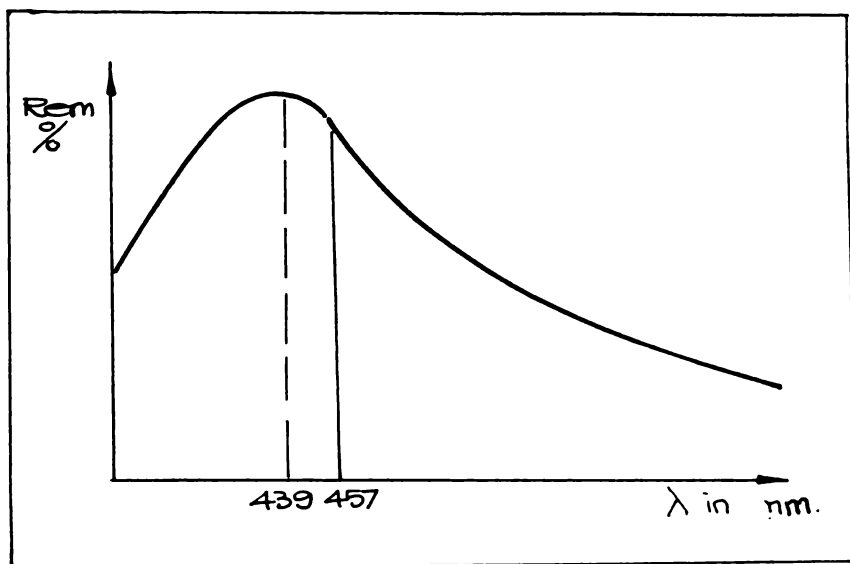


FIG. 8

Se observă că remisii prezintă o valoare maximă la 439 n.m. Măsurarea efectuată pe leucometru (citire pe filtrul albastru) ar fi dat valoarea - net inferioară - care se găsește pe curbă pt. $\lambda = 457$ n.m. Deci indicarea eficacității unui înălbitor optic prin măsurarea remisiei la o singură lungime de undă, care nu coincide cu punctul maxim de remisie, duce la rezultate eronate.-

Eroarea este și mai evidentă dacă se compară curbele de remisie a două suporturi înălbite optice cu înălbitori optici diferiți.- (FIG. 9).

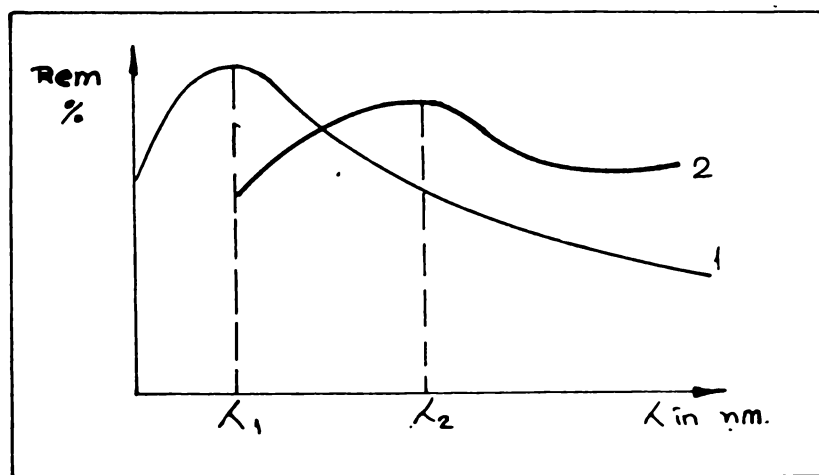


FIG 9

.. // ..

Dacă $\lambda_2 = 457$ n. m, corespunzător filtrului albastru de la leucometru și se face aprecierea pe acest aparat înălbitorul 2 apare calitativ superior față de 1, ceea ce nu corespunde realității după cum se observă din reprezentare (1 are valori de remisie superioare și o putere de rezoluție mai bună).

Cînd se urmărește numai surplusul de remisie provocat de fluorescența înălbitorului optic, se poate folosi un ecran filtrant în calea luminii incidente. Măsurile de fluorescență, ce se pun în relație cu curbele de extincție ale soluțiilor de înălbitori optici (determinare spectrofotometrică), permit aprecierea randamentului cuantic al unei înălbiri optice. Caracterizarea completă a unei suprafețe înălbite optic (sau colorată) pe baza curbei de remisie la lungimi de undă diferite, poate fi exprimată în așa numitele "coordonate tricromatice" (termen stabilit de C.I.E. (Comisia Internațională de Iluminare), acest mod de precizare al comportării coloristice a unui suport, ține seamă și de factori esențiali, cum ar fi sensibilitatea ochiului uman și natura sursei de lumină.-

Notate x, y și z - coordonatele tricromatice definesc din punct de vedere coloristic un suport, referitor la: saturație, luminozitate și nuanță.

Este exemplificată mai jos reprezentarea grafică pe o diagramă plană x, y a variației luminozității pentru o serie de înălbiri optice obținute prin efectuarea unor spălări succesive a unui suport țesătură de bumbac, într-o flotă de spălare conținând detergent preparat cu 2 Kg. Stralex MEM./t. detergent.- (FIG. 10)

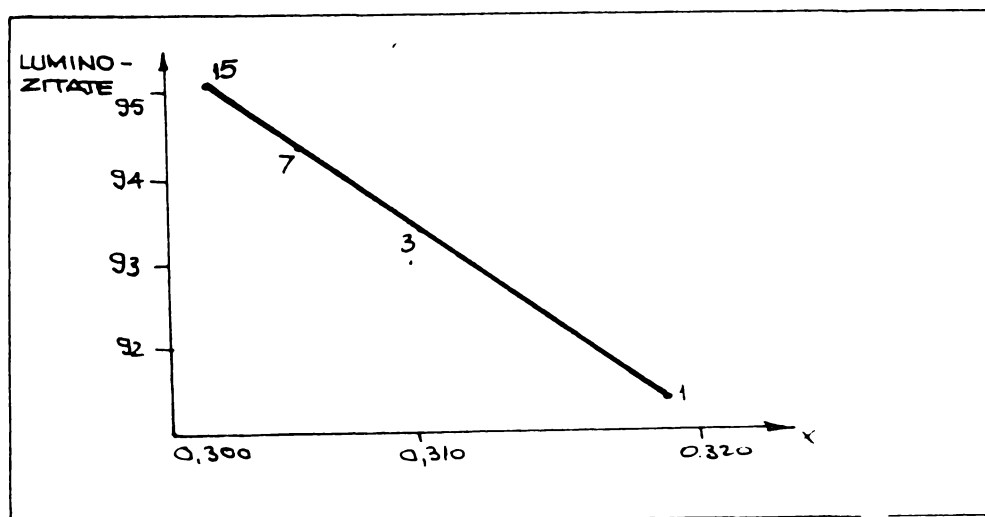


FIG 10

Determinările au fost executate pe aparatul de măsurare obiectivă a culorii, RFC₃ - fabricat de firma Optin-Ze. Datele privind valoarea coordonatelor tricromatice pentru probă, se obțin direct prin teleimprimator. Cifrele de pe diagrama de mai sus, reprezintă numărul de spălări.-

Reprezentări grafice asemănătoare cu cele ce se obțin utilizând coordonatele tricromatice, se pot realiza și în sistemul Hunter, imaginat pentru mărimile L, a și b - de egală sensibilitate. Astfel, se pot obține cu ajutorul diagramei Hunter, caracterizări exacte ale unor suprafețe înălțite optice reprezentând nu valorile propriu zise, ci diferențele DL, Da și Db, putându-se identifica - în cazul înălțirilor optice și nuanța albă respectivă.-

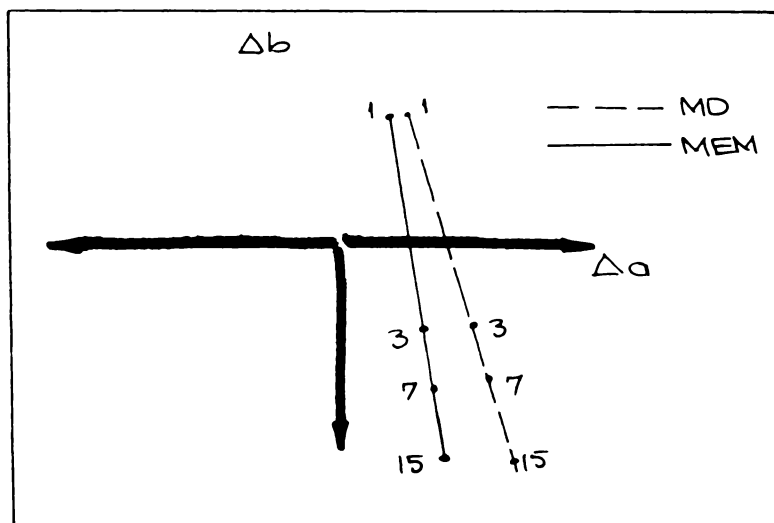


FIG. 11.

Determinările au fost executate pe aparatul RFC₃. Punctele indică probele, cifrele însemnând numărul de spălări efectuate. Probele provin din spălarea unei țesături de bumbac în mod repetat - într-o flotă a aceluiași detergent (Dero lux loce), la care s-au introdus 2,5 kg. Stralex MD/t detergent și respectiv 2 kg. Stralex MEM/t detergent.- (FIG. 11).

Agentul de spălare este deci același detergent preparat cu adăugarea de înălțitor optic diferit. Este interesant de observat

.. // ..

că la aplicările obișnuite de înălbitori optici stilbenici pe suporturi celulozice (textile sau hârtie), efectul caracteristic de "înverzire" ce se remarcă vizual pe suport, la depășirea concentrației optime, are un corespondent grafic clar pe diagrama în coordonate Hunter și anume curba prezintă un punct de întoarcere.-

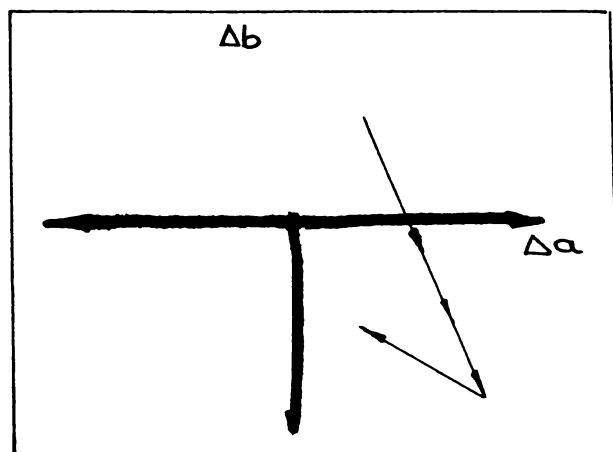


FIG. 12.

Determinările sînt efectuate, pentru o serie crescătoare de înălbiri optice cu Stralex MLM (în sensul săgeții) pe aparatul RFC₃.- (FIG. 12).

În practica curentă a fost necesară o simplificare a modalităților de caracterizare a unei suprafețe înălbite optice, prin comprimarea mărimilor fizice ce s-au menționat, într-o formulare mai adecvată utilizării și astfel s-a ajuns la gradul de alb.-

Formulele de calcul au la bază legea conform căreia energia de fluorescență a unui suport înălbit optic este o funcție lineară a logaritmului concentrației de înălbitor optic aflat pe suport. Aceste formule însă nu sînt perfect unitare, pentru că din punct de vedere teoretic ele țin seamă în mod diferit și de ceilalți factori ce participă la energia de fluorescență, iar din punct de vedere practic ele, fiind elaborate în general de specialiștii afectați marilor unități industriale producătoare de agenți optici, bagajul experimental care participă prin constante numerice la formula gradului de alb, este orientat către aprecierile favorizante ale produselor proprii. În cazul înălbitorilor optici, nuanța suportului înălbit optic este hotărîtoare în acest sens.-

Situația este cu atât mai evidentă cu cât elaborarea unei formule pentru gradul de alb, este de obicei însoțită de realizarea și a unei scări de etaloane corespunzătoare - propuse pentru evaluări vizuale.-

Cea mai răspândită formulă pentru gradul de alb, este cea stabilită de A. Berger :

$$\text{Grad de alb} = R_y + 3(R_z - R_x)$$

în care valorile R_y , R_z și R_x sînt remisiile citite pentru trei valori date ale lungimii de undă (la un leucometru tip Zeiss), aceasta se referă la citirile ce se fac pe filtrele verde, albastru și roșu, iar la aparatul RFC₃, gradul de alb conform Berger este calculat din curba de remisie de pe întregul domeniu de lungimi de undă al aparatului (400 - 700 n.m.).-

În afara altor formule, similare cu cea stabilită de A. Berger, cum ar fi cele ale autorilor Stephanson, Hunter, Stensby, este interesantă cea comunicată recent (1975) de B. Szteke - Polonia.-

$$\text{Grad de alb} = 2 R_{42} + R_{46}$$

R_{42} și R_{46} indică valorile de remisie determinate pe un aparat ELREPHO, la filtre ce au transmisia maximă pt. $\lambda = 422$ n.m. și respectiv $\lambda = 461$ n.m.-

Se exemplifică mai jos, pentru doi înălțitori optici, cuprinși în prezenta lucrare, diversele moduri de exprimare a gradului de alb al suportului textil pe care au fost aplicați

Albitor stilbenic
(Stralex MEM) 0,75%
pe țesătură bumbac

Albitor naftalimidic (vezi
III.3.3.8.)
pe țesături poliester

- 1.- Vizual (scara de et. Ciba-Geigy)
- 2.- Leucometru filtrul albastru
- 3.- Leucometru-Berger
- 4.- RFC₃ -Berger
- 5.- RFC₃ -Stensby

.. // ..

- 6.- RFC₃ remisie max.
 7.- Szteke $\begin{matrix} R_{42} \\ R_{46} \end{matrix}$ RFC₃

Valori grad de alb prin diferite moduri de evaluare

Albaton naftalimidic cationic 0,6% pe poliester Albaton stilbenic (MEM.) 0,75% pe țesături bumbac

101,26		RFC ₃ Remisie max. 439 n. m.	114,85
106,7		RFC ₃ Berger	132,9
115,8		RFC ₃ Stensby	126,2
82,42		Leucometru filtru albastru	88,74
71,96	72	Leucometru Berger	97,98 98
80		Ciba-Geigy vizual	130

Comparînd valorile găsite pentru grad de alb prin diversele căi de evaluare a acestei caracteristici (înscrise în tabelul de mai sus) se pot face următoarele observații :

1.- Prin oricare din modalitățile de exprimare, rezultatele obținute cu Stralex MEM. sînt superioare celor de la aplicarea produsului cationic pe poliester.-

2.- Valorile extrem de diferite pentru aceeași probă, în funcție de modul de evaluare, se datorează faptului că diversele căi de exprimare a gradului de alb utilizează scări diferite ;

- leucometrul este reglat pentru o remisie ce nu poate depăși valoarea de 100 (etalonare față de un alb considerat ca "perfect", de exemplu pulbere de MgO standard sau TiO_2);

- Scara de etaloane pentru comparare vizuală a firmei Ciba-Geigy - are valori între -20 și + 210;

- Aparatul RFC₃ folosește în cazul determinării gradului de alb o reglare pentru remisie de peste 100%, valorile maxime cunoscute pentru grad de alb putînd merge pînă la 160.-

Dacă s-ar regla aparatul de măsurare obiectivă a culorii RFC₃ pentru remisii pînă la 100%, ar trebui ca formula Berger să dea pe acest aparat și pe leucometru rezultate mai apropiate.-

3.- Comparînd determinarea la leucometru pe filtrul albastru (considerată ca reprezentînd gradul de alb prin remisie la 457 n.m.) cu cea care reprezintă remisie maximă (situație pe filtrul cu $\lambda = 439$ n.m.) se observă cît de eronate sînt rezultatele ce se obțin prin citirile la o lungime de undă care nu este cea corespunzătoare remisiei maxime.-

4.- Ca o concluzie ar fi de sugerat ca determinările curente pentru verificări de loturi din acelaș produs, să se efectueze fie prin comparare vizuală directă (cu o scală de etaloane verificate și de către un ochi exersat) - fie la leucometru cu citiri pe cele 3 filtre (pentru calcularea formulei Berger); în schimb determinările de precizie, necesită o aparatură adecvată, care să permită exprimarea gradului de alb în funcție de remisii exacte pe un domeniu larg de lungimi de undă.-

Aprecierea calității unui înălbitor este completă numai atunci cînd metodele analitice (chimice și spectrofotometrice) sînt sprijinite și de date privitoare la proprietățile de utilizare respectiv eficiența de înălbire optică (gradul de alb obținut la aplicare).-

IV. 3. - Curbele de absorbție ale înălbitorilor optici stilbenici

Curbele de absorbție trasate pe aparatul Speccord UV-VIS, pentru seria de înălbitori optici stilbenici, înregistrează valorile extincțiilor la diferite lungimi de undă între 200-700 n.m. ale soluțiilor apoase de 0,004% pentru fiecare produs în parte. Această reprezentare permite o caracterizare din punct de vedere spectrofotometric a seriei de înălbitori optici sintetizați pe bază de D.A.S.-

Toate cele șapte produse prezintă un maximum de absorbție în regiunea 350-360 n.m. Această particularitate este specifică structurii stilbenice. Pentru loturi diferite aparținând aceleiași compoziții chimice, înălțimea curbei în această regiune este proporțională cu valoarea concentrației soluției (respectiv la o determinare analitică se poate stabili concentrația mai multor mostre față de o probă etalon).-

Cu cât acest maxim specific este mai precizat (curba prezintă o parabolă cu vîrf ascuțit), cu atît înălbitorul are o comportare mai netă, care la aplicare se traduce în eficiență sporită. Este cazul, de exemplu pentru Stralex MEM, superior din acest punct de vedere față de Stralex DPA.-

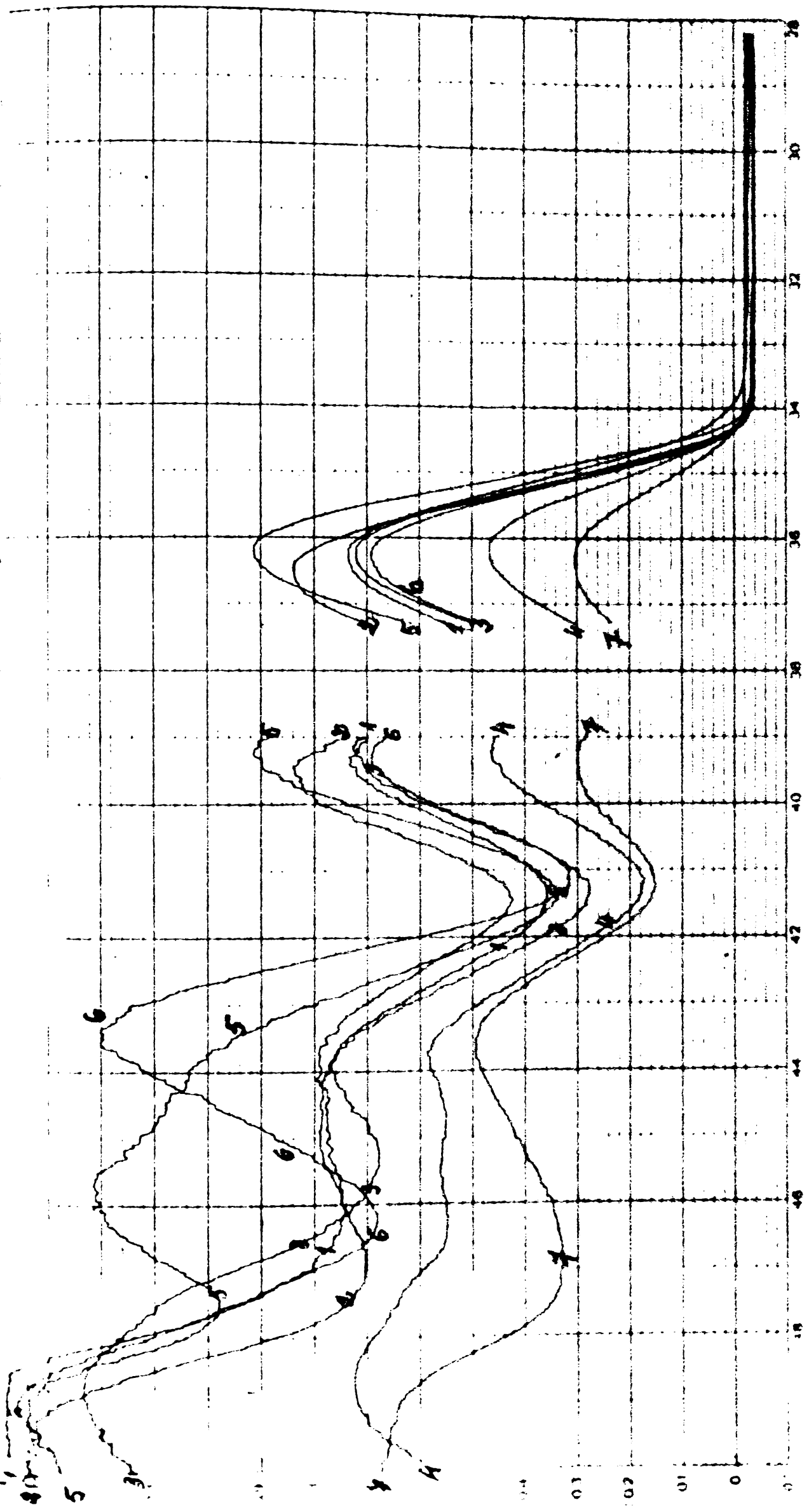
În privința lungimii de undă la care se situează acest maxim se observă că pentru majoritatea produselor el este 354-356 n.m. Pentru Stralex UN, acest maxim este localizat la lungimi de undă mai mici, în vreme ce Stralex MD prezintă un maxim situat aproape de 360 n.m. Alura curbelor pe domeniul 200-300 n.m. nu este hotărîtoare pentru comportarea produsului ca înălbitor optic. Se observă totuși ca general, un minim pentru toate produsele la $\lambda = 290$ n.m.-

Determinările spectrofotometrice nu sînt suficiente pentru caracterizarea înălbitorilor optici stilbenici. Trebuie verificată de asemeni și comportarea în condițiile de aplicare, respectiv eficiența ca înălbitor optic.-

A se urmări pe spectograma alăturată.-

.. // ..

Handwritten notes on the left margin, including "1000 cm" and other illegible characters.



1000 cm

0,004 % tol. apertur

7 DPA

- 1. HAN
- 2. UN
- 3. MEM
- 4. MEF
- 5. MD
- 6. MEA

Meßbereich
Maßstab
Registriertzeit

Konzentration
Schichtdicke
Vergleichsprobe

IV. 4. Isomeria cis-trans a înălbitorilor optici stilbenici
(înălbitorii optici derivați de la acidul 4,4'-diaminostilben-
2,2'-disulfonic).

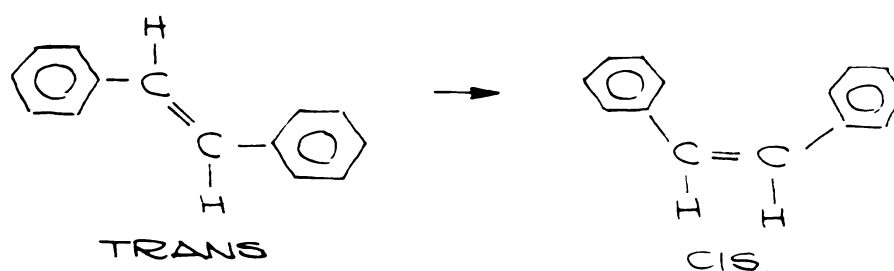
- Determinări de laborator -

Spre a pune în evidență prin încercări de laborator transformarea izomerului trans al înălbitorilor optici stilbenici, cu substantivitate marcată pentru suporturile celulozice, în izomerul cis, lipsit de afinitate pentru fibra celulozică, s-a examinat comportarea spectrofotometrică, a două probe de Stralex MEM, în următoarele condițiuni:

1.- Soluție proaspăt preparată - 0,004% (în apă)

2.- Soluție apăsă 0,004% expusă timp de 7 ore iluminării cu radiații U.V. (lampă cu vapori de mercur)

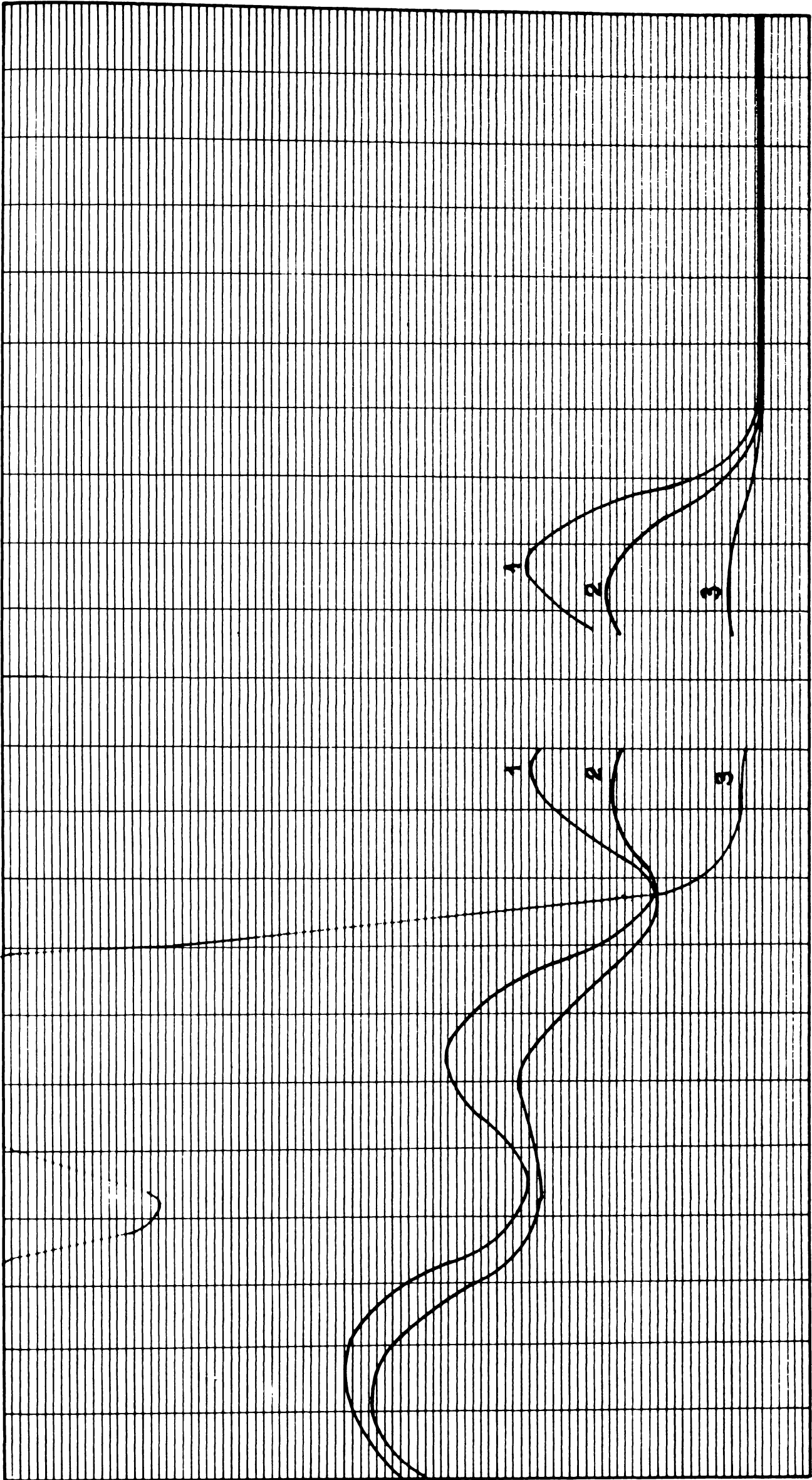
Soluțiile diluate ale înălbitorilor optici stilbenici derivați de la D.A.S. - se desactivează, sub influența luminii - din punct de vedere al eficienței de înălbire optică. Această constatare - prea adeseori verificată în practică prin manipulări lente, necorespunzătoare ale soluțiilor de înălbitori optici - își găsește explicația în fenomenul fizico-chimic al transformării trans-cis, ca reorientare a structurii moleculei într-o configurație mai stabilă :



Inregistrările făcute pe un aparat Specord UV-VIS - dau curbe conform ilustrației alăturate. Se observă clar că proba 2 prezintă o scădere netă a maximum-ului caracteristic pentru eficiența de înălbire optică (≈ 354 n.m.), față de proba 1. În același timp, crește înălțimea treptei de absorbție la valorile $\lambda = 220$ n.m. și $\lambda = 265$ n.m. pentru proba 2 față de proba 1. Rezultă verificarea ipotezei că izomerul trans

SPECORD

STRALEX MEM - COMPORTARE SPECTROFOTOMETRICA



- 1 MEM solutie proaspăt preparată - 0.004%
- 2 MEM solutie expusă îndelungat(7ore) radiatilor UV. - 0.004%
- 3 produs tip MEM preparat dela derivat dibenzilic (in lac de DAS) - 0.004%

absorbe cu precădere la $\lambda = 354 \text{ nm}$, în vreme ce absorbțiile la lungimile de undă mai mari sînt specifice izomerului cis, respectiv probei 2.-

Bineînțeles că practic, în proba 2, cu toată iluminarea la care a fost expusă soluția, se află prezent, pe lângă izomerul cis, și o oarecare cantitate de izomer trans. Reciproc, în ciuda strădaniei de a manipula rapid, soluția probei 1 - conține și mici cantități de izomer cis. Deci valorile maximum-urilor de absorbție, permit în primul rînd o privire de ansamblu calitativă iar aproximările geometrice care s-ar putea face (măsurînd înălțimile la punctele menționate ale lungimilor de undă) sînt strict orientative - și grosiere.-

A fost sintetizat un similar al produsului Stralex MEM, care are la bază structura dibenzilică în loc de DAS. Produsul este reprezentat de curba 3. Substanța este impurificată cu mici cantități de Stralex MEM (pe bază de DAS) - ceea ce explică o ușoară ridicare a curbei 3 în dreptul $\lambda \approx 354 \text{ nm}$

Privită în general, curba 3 însă, este un produs net diferit de Stralex MEM. (curbele 1 și 2).-

Incererile cromatografice de separare pe strat subțire, efectuate în laborator, nu au dus la rezultate mulțumitoare în sensul identificării separate a izomerului cis și trans pentru Stralex M.E.M.-

IV.5. Curbe de absorbție pentru înălbitori optici acenaftenici (naftalimidici)

Curbele reprezintă variația extincției unor soluții 0,004% a înălbitorilor optici din această serie, în funcție de lungimea de undă înregistrare efectuată pe aparatul Specord UV-VIS.-

Soluțiile au fost executate în dimetilformamidă, cu excepția celor pentru produsul (F), unde dizolvarea s-a făcut în apă.-

Înălbitorii din această categorie diferă în majoritatea cazurilor prin substituentul de la atomul N imidic (într-un caz și gruparea alcoxi este diferită pentru (B) $O-C_6H_5$, în vreme ce la toate celelalte gruparea alcoxi este $O-CH_3$). Alura curbelor este foarte diferită de la un produs la altul, atât prin aspect cit și prin lungimea de undă la care se situează valorile maxime de absorbție.-

Toate mostrele analizate prezintă un maxim al curbei la $\lambda = 265$ nm cu excepția produsului (G) (acesta are o comportare specială, datorită și unei structuri chimice mai deosebite) dar acest maxim este necaracteristic pentru comportarea ca înălbitor optic.-

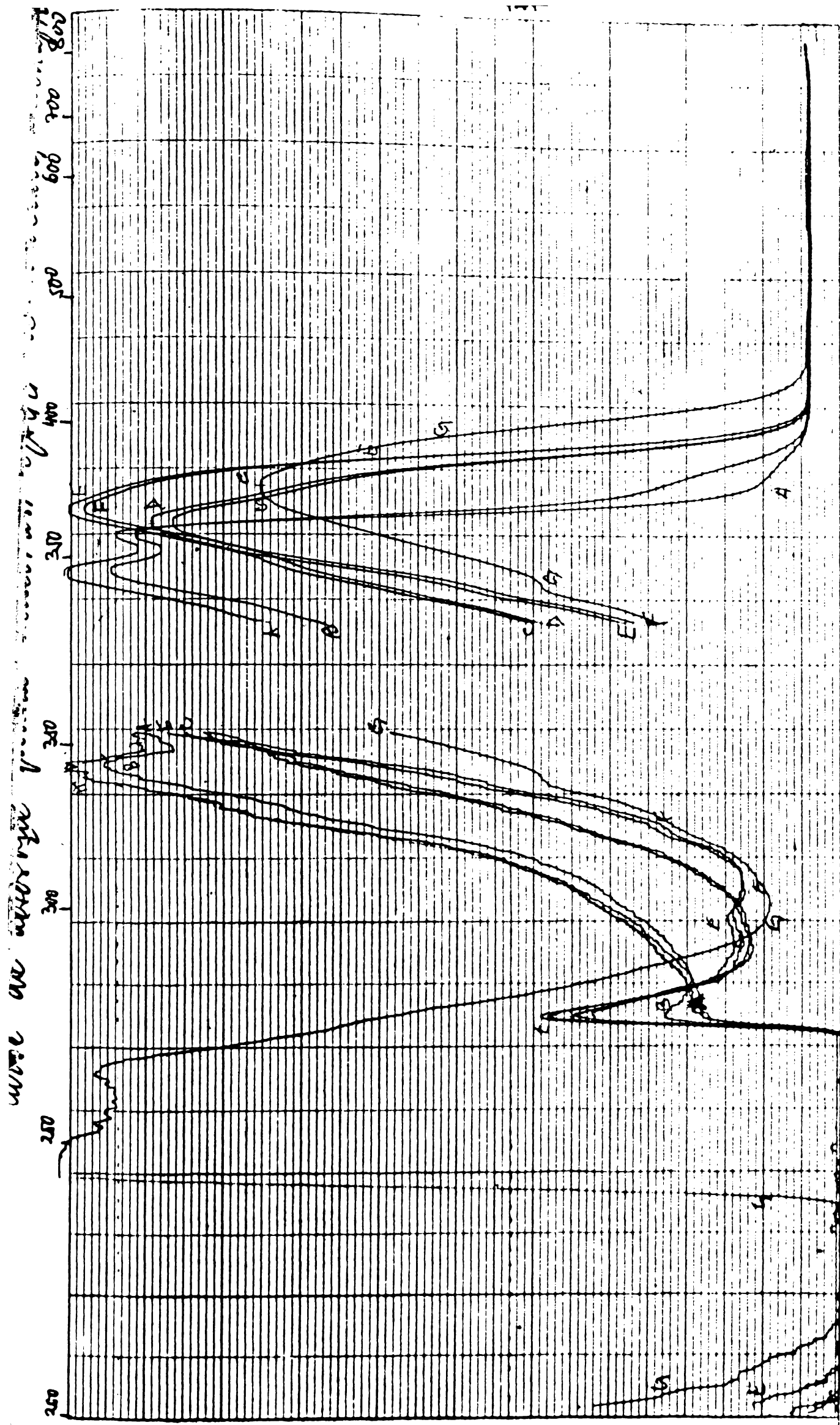
Produsele (A) și (B) prezintă două maxime în regiunea specifică a lungimilor de undă pentru care are loc remisia în domeniul vizibil: unul la $\lambda = 345$ nm, altul la $\lambda = 360$ nm.- Existența a două maxime este o premiză pentru o comportare slabă ca înălbitor optic (ceea ce se confirmă prin ilustrații pe suport textil).-

(C) și (D) prezintă o extincție maximă la $\lambda = 362$ nm

(E) și (F) arată o extincție maximă la $\lambda = 370$ nm, iar (G) deși prezintă o înălțime mai mică a valorii maxime de extincție ($\lambda = 375$ nm) este un produs eficient ca înălbitor optic pentru fibre diferite, inclusiv P.N.A.-

În linii generale toate cele 7 produse înălbesc optice mătasea acetat și poliesterul.-

A se urmări pe spectrograma alăturată.-



wiese an absorptionspositionen

A.M.C. - 0,004% in DMF
 Probe A Methoxy - methyl (III 3.3.1) Konzentration
 B Fluorin - methyl (III 3.3.2) Schichtdicke
 C Methoxy - methyl (III 3.3.5) Vergleichsprobe
 D Methoxy - acetat (III 3.3.4)
 E Methyl - ethyl (III 3.3.6) Messbereich
 F Isobutyl (III 3.3.7) Messbereich
 G Isobutyl (in Probe III 3.3.8) es strukt.

V.-VALORIFICAREA INALBITORILOR OPTICI DE TIP
BIS(TRIAZINILAMINO)STILBENIC IN DIFERITE
INDUSTRII.

Lucrarea de față, din care capitolul pentru fabricarea unor înălbitori optici din seria bis(triazinilamino)stilbenică a fost brevetat sub nr. 55.730 în 7 decembrie 1970, a permis proiectarea, cu forțe proprii, a primei instalații de fabricare a albitorilor optici în țara noastră.-

Pe baza tehnologiei pusă la punct se va fabrica în 1978 la Intreprinderea SINTOFARM din București cantitatea de 500 to/an albitori optici stilbenici, materiile prime fiind asigurate în totalitate din țară.-

Albitorii optici fabricați acoperă sectorul industriei hârtiei, detergenților, fibrelor celulozice și în mică măsură fibrele chimice și maselor plastice.-

Valoarea producției anuale este de peste 45 milioane lei, iar economia valutară de circa 10 milioane lei valută/an.-

Până în anul 1980 sînt prevăzute fonduri de investiții pentru amplificarea instalației, la o producție de 1500 to/an, prevăzîndu-se a se exporta circa 500 to/an.-

Domenii de aplicare:

Sortimentul de produse intrate în fabricație cuprinde următoarele mărci:

Stralex MD
Stralex HAN
Stralex DPA
Stralex UN
Stralex MEM
Stralex MBA
Stralex MEF

care sînt folosite în industria textilă, hârtiei și detergenților.-

.. // ..

V. 1.- Înălbirea optică în industria textilă cu produsele „stralex”

Înălbirea optică a fibrelor celulozice

Înălbitorii optici pot fi aplicați :

- fie prin impregnare într-un fulard, stoarcere la un grad de stoarcere de aproximativ 80%, urmată de operația de uscare;
- fie prin epuizare, dintr-o flotă care conține produsul Stralex și adausurile necesare pentru a mări epuizarea flotei.-

Indicațiile generale privind alcătuirea rețetelor de aplicare sînt date în tabelul ce urmează :

<u>Stralex</u>	<u>HAN</u>	<u>MMA</u>	<u>MEM</u>
a.- Aplicare prin fulardare			
- concentrație Stralex în baia de fulardare, g/l	1-5	1-5	0,5-3
b.- Aplicare prin epuizare			
- Stralex, raportat la greutatea fibrei celulozice, %	0,4-0,6	0,5-0,8	0,1-0,8
- sulfat de sodiu, raportat la greutatea fibrelor celulozice, %	10-30	10-30	10-30
- raport de flotă	1:30-1:40	1:30-1:40	1:30-1:40
- pH	5-11	5-11	5-11
- temperatură optimă de aplicare, °C	45-55	20-50	45-55
- durată, în minute	30	30	30

La aplicarea produselor Stralex pe fibre de celuloză regenerată, se recomandă ridicarea concentrațiilor de înălbitor optic folosit din concentrațiile menționate în tabelul de mai sus pînă la limite maxime.-

Utilizarea produselor Stralex pentru înălbirea optică a fibrelor celulozice poate fi făcută în diferite faze ale procesului de finisare textilă. Astfel, în procedeul de albire mixtă, anticlorarea cu H₂O₂ (după o prealabilă spălare eficientă în urma tratării cu hipoclorit de sodiu) se poate executa simultan cu albirea optică, obținîndu-se rezultate bune. Grade de alb ridicate se obțin și la aplicarea înălbitorului optic în faza de apretare (inclusiv apret neșifonabil).-

La aplicarea concomitentă a înalbitorilor optici și a produselor de apretare (de exemplu apretare neșifonabilă) se va ține seama de compatibilitatea adaosurilor, îndeosebi a catalizatorilor și de temperatura de condensare, care nu trebuie să fie prea ridicată.-

În cazul fibrelor în amestec, din celuloză și fibră poliesterică, înălbirea chimică și optică a componentei celulozice este de multe ori suficientă pentru îmbunătățirea gradului de alb al materialului respectiv.-

Înalbitorii optici pot fi folosiți în pastele de ronjare în scopul obținerii unui alb superior al suportului textil din celuloză nativă și regenerată vopsite cu coloranți direcți ronjabili. Concentrațiile optime de înalbitor în pastele de ronjare sînt :

Stralex	MEA	HAN	MDM
g/kg pastă	1-5	1-2,5	1-2

Înălbirea optică a fibrelor poliamidice

Produsele Stralex MEA și HAN se pot aplica prin epuizare pe fibrele poliamidice, rezultatele cele mai bune obținându-se din băi acide; produsele prezintă afinitate pe fibră poliamidică și în mediu neutru.-

Stralex	MEA	HAN
-raportat la greutatea fibrei poliamidice, %	0,5-2	0,5-1,5
-pH	4,5-5	4,5-5
-temperatura optimă de aplicare, °C	100	100
-durata, minute	30	30

Observații

Înălbirea optică poate fi executată concomitent cu albirea chimică a materialului textil poliamidic, fie ca albire reductivă, fie ca albire oxidativă.-

.. // ..

Pentru albirea reductivă se utilizează preparate derivând de la ditionitul de sodiu, de exemplu ditionit de sodiu cu un conținut de pirofosfat de sodiu, în scopul stabilizării agentului reducător. În acest caz, băile de înălbire nu vor fi acidulate.-

Pentru albirea oxidativă se utilizează apă oxigenată, luând toate măsurile necesare privind stabilizarea flotei și regimul de temperatură. Un exemplu de aplicare a înălbitorilor optici în prezență de hidrosulfid de sodiu: materialul poliamidic este supus unui tratament la 50°C. cu :

Alcooli grași sulfatați	1 g/l
tripolifosfat de sodiu	2 g/l
sulfat de sodiu	5 g/l
înălbitor optic	0,5-1,5% (raportat la greutatea materialului)

După 20 minute se introduce hidrosulfid de sodiu 5 g/l. După alte 30 minute se spală și se usucă.-

În cazul înălbirii poliamidei, folosirea apei oxigenate este posibilă numai în prezența unor stabilizatori speciali.-

Înălbirea optică cu Stralex MEA și Stralex HAN dă rezultate superioare dacă este precedată de o spălare la 60°C. a materialului poliamidic într-o flotă care conține :

fosfat trisodic	2 g/l
Romopal OF 10	2 g/l

Proprietățile aplicative ale produselor Stralex recomandate pentru industria textilă

STRALLEX	MEA	HAN	MEM
Aspect	pulbere galben-verzuie	pulbere galbenă	pulbere galben-verzuie
Solubilitate, la 98°C., g/l minimum	100	75	75
Stabilitate la apă oxigenată	stabil	stabil	stabil
Stabilitate la hipoclorit de sodiu	instabil	instabil	instabil
Stabilitate la duri-tatea apei	stabil	stabil	stabil
Stabilitate la aciditate pH=5	stabil	stabil	stabil

STRALEX	MEA	MAN	MBM
Stabilitate la alcalinitate pH=11	stabil	stabil	stabil
Substantivitate față de fibra celulozică	medie	medie	medie
Stabilitate la hidrosulfid	stabil	stabil	stabil
Substantivitate față de fibra poliamidică	medie	medie	-
pH-ul soluției 1%	8,5-9,5	8,5	6,5-7,5

Tesăturile înălbite prezintă următoarele proprietăți :

- pe bumbac -

Nuanța	alb roșietic	alb-verzui	alb ușor verzui
Rezistența la lumină xenotest	4	3-4	5
" " apă rece	5	5	5
" " spălat 95°C.	3-4	4-5	3-4
" " transpirație - pH=5,5	5	5	5
" " transpirație - pH=8	5	5	5
" " termofixare	4-5	-	5
" " alcalii	5	5	5
" " apret neșifonabil	—	—	5
" " călcat	2	5	4-5

- pe celuloză regenerată -

Nuanța	alb roșietic	alb-verzui	alb ușor verzui
Rezistența la lumină xenotest	5	5	5
" " apă rece	5	5	5
" " spălat 40°C.	5	5	5
" " transpirație - pH=5,5	4-5	4-5	5
" " transpirație - pH=8	5	5	5
" " călcat uscat	5	5	5
" " alcalii	5	5	5

- pe poliamidă -

Nuanța	alb neutru	alb neutru	-
Rezistența la lumină xenotest	2-3	2-3	-
" " apă rece	5	5	-
" " spălat 40°C.	5	5	-
" " transpirație - pH=5,5	5	5	-
" " transpirație - pH=8	5	5	-

V.- 2. .- Inălbirea optică în industria hîrtiei cu produsele Stralex"

Inălbirea optică a hîrtiei se poate executa fie în masa pastei de hîrtie, fie pe suprafață.-

Inălbirea optică în masă

La înălbirea optică în masă a hîrtiei, pot fi folosite următoarele produse din sortimentul Stralex :

- Stralex HAN
- Stralex MEM
- Stralex MEF
- Stralex UN

Aceste produse prezintă o substantivitate corespunzătoare față de celuloza albită chimic și față de materialele de umplere, precum și compatibilitate cu diferite adaosuri folosite la fabricarea hîrtiei, ca: lianți, clei, rășini sintetice, alaun etc. Rezultatul final obținut, sub aspectul eficienței înălbirii optice, depinde în primul rînd de gradul de alb al celulozei albite chimic, precum și de calitatea produselor adăugate și de condițiile specifice de aplicare. Înălbitorii optici Stralex HAN și Stralex MEM, pot fi introduși în pastele de hîrtie, pe bază de celuloză sulfit sau sulfat albită. Dintre pigmentii de titan (bioxid de titan) se va prefera modificarea anatas față de rutil. Comportarea diferitelor adaosuri va fi întotdeauna testată în prealabil.-

In cazul folosirii produselor de retenție de tip polietilenimină, se observă o micșorare a efectului de înălbire optică.-

Produsele Stralex prezintă față de celuloza albită chimic un maximum de afinitate în domeniul de pH 8-9. Ținînd seama că la introducerea sulfatului de aluminiu, pH-ul pastei de hîrtie scade la 4,8-5, se recomandă ca introducerea soluției de alaun să se facă la urmă, după ce s-a asigurat în prealabil un contact al înălbitorului optic cu pasta de celuloză albită chimic de aproximativ 15-20 minute.-

De aceea, în mod obișnuit, succesiunea de introducere a componentilor în pasta de hîrtie, este după cum se arată mai jos.-

In suspensia de celuloză albită chimic și măcinată pînă la gradul de măcinare corespunzător rețetei respective de

fabricare a pastei se introduc succesiv:

- material de umplere
- soluția de Stralex
- materialele de încliere
- soluția de sulfat de aluminiu

Regimul de pH obținut după adăugarea produselor de încliere diferă de la caz la caz, dar în orice caz oscilează între limitele de pH-4,5-5,5. În prezența alaunului, există pericolul ca înălbitorul optic nefixat pe suportul celulozic, să ducă - în mediu acid - la formarea sării de aluminiu a compusului stilbenic și deci practic la dezactivarea produsului - ca înălbitor optic.-

Temperatura de omogenizare și prelucrare a pastei este cea a mediului ambiant. Pentru a evita efecte de inegalitate, la înălbirea optică în masă a hîrtiei, se va asigura o bună agitare a masei de celuloză, în care se introduce soluția de Stralex, iar aceasta, nu va fi introdusă prea fierbinte (nu peste 70°C) tot în scopul asigurării unei cât mai complete omogenizării.-

Înălbirea optică în masă a pastelor chimice de hîrtie, cu Stralex HAN și Stralex MEM dă rezultate tot atît de bune în procedeele continui de fabricație ca și în cele discontinui.-

În procedeul continuu, concentrația corespunzătoare a componentelor pastei (inclusiv soluția de înălbitor optic) se asigură prin reglarea corectă a debitelor materialelor fluide ce intră în cutia de amestec (pasta de celuloză albită chimic și măcinată în hidrapulper la gradul dorit - și avînd consistența cerută de rețeta de fabricație, suspensia de material de încliere de exemplu clei de colofoniu preparat conform procedurii Bewoid). După asigurarea timpului de contact necesar, care, în funcție de natura și calitatea produselor de umplere poate depăși 15-20 minute, întreaga pastă chimică de hîrtie, este condusă spre cutia de lansare, astfel încît chiar înaintea lansării materialului pe mașina de hîrtie, să fie introdusă soluția de alaun, care asigură coborîrea pH-ului pînă la valoarea necesară înclierii.-

Procedeele discontinui, realizează măcinarea celulozei și prepararea pastei în holendre, astfel încît introducerea componentelor se face pe șarje, înălbitorul optic putîndu-se doza foarte exact.-

Principial, cantitățile de înălbitor optic folosite sînt în funcție de materiile prime, ele depind în primul rînd de gradul de alb al celulozei albite chimic. Totuși, în linii generale, pentru a evita apariția unor colorații verzi, nedorite, aceste cantități nu vor depăși 1% pentru Stralex HAN și 1-1,5% pentru Stralex MEM (în ambele cazuri procentele se referă față de celuloza absolut uscată). În instalațiile cu circuit închis al apelor grase, pentru obținerea aceluiași grad de alb al hîrtiei din celuloză albă chimic de același fel și la aceleași materiale de umplere și înclieiere pentru prepararea unei anumite rețete de fabricație a hîrtiei, se vor folosi - față de procedeele discontinue, cantități mai mici de înălbitor optic, datorită îmbogățirii în acest produs a apelor grase recirculate.-

Îmbogățirea în grad de alb a materiei prime celulozice datorită introducerii unui procent de brac variînd între^(x) 11-15% (acesta fiind înălbitor optic) este un aport destul de mic în eficiența de înălbire optică, dar totuși are un efect observabil, în ambele tipuri de fabricație a hîrtiei, continuă și discontinuă.-

La calandrare, produsele Stralex HAN și Stralex MEM prezintă o comportare corespunzătoare, scăderea gradului de alb al hîrtiei variînd între 0,5-1 grad (considerînd gradul de alb apreciat pe filtrul albastru al leucometrului de tip Zeiss).-

Înălbirea pe suprafață a hîrtiei

Prin înălbirea hîrtiei pe suprafață se pot obține rezultate foarte bune în condiții de maximă economicitate. Trebuie avut în vedere că în momentul impregnării hîrtiei, substanțele solubile din ea, pot pătrunde în soluția de impregnare sau pasta de acoperire și astfel pot modifica pH-ul. De aceea trebuie luate toate măsurile care asigură o eficiență maximă înălbirii optice.-

Procedeele cele mai folosite pentru aplicarea înălbitorilor optici pe suprafața hîrtiei sînt :

(x) Procentul se referă aici față de cantitatea totală de hîrtie finită, înainte de tăiere

a.- impregnarea hîrtiei prin trecerea ei printr-o flotă conținînd înălbitor optic;

b.- acoperirea hîrtiei cu pasta de acoperire pe bază de pigmenti și rășini în care se introduc înălbitorii optici.-

Pe lîngă aceste două procedee principale, se mai utilizează uneori și alte modalități de înălbire optică a suprafețelor de hîrtie :

- pulverizarea suprafețelor de hîrtie cu soluții conținînd înălbitor optic,

- procedeul de imersare în rășini, conținînd înălbitor optic (utilizat în special pentru hîrtie decor, ce urmează a fi melaminată).-

În linii generale, hîrțile ce urmează a fi înălbite optic pe suprafață sînt hîrtii cu greutate specifică mai mare, care sînt fabricate cu un adaos mai mare de material de umplere. Pentru a realiza o ridicare optimă a gradului de alb la aceste hîrtii, trebuie ca pigmentii albi utilizați ca material de umplere să prezinte o rezistență cît mai ridicată în domeniul de absorbție al înălbitorului optic.-

În toate cazurile, va fi asigurată o adsorbție a înălbitorului optic pe hîrtie prin reglementarea condițiilor practice de aplicare. Efectul final în cazul folosirii procedeului a), diferă dacă impregnarea hîrtiei se face cu o soluție de Stralex sau dacă această soluție mai conține și alte substanțe, carboximetilceluloză, alcool polivinilic, olei, amidon, caseină etc. În acest din urmă caz, îmbunătățirea gradului de alb se accentuează în funcție de afinitatea înălbitorului optic față de aceste adaosuri. Este recomandabil, ca înainte aplicării unei rețete, să fie testată compatibilitatea înălbitorului optic cu adaosurile respective. Acest lucru este valabil și pentru produsele cu care se tratează hîrtia ce urmează a prezenta rezistențe superioare la rupere în stare umedă, rășini artificiale melamino - și ureoformaldehidice, sau produse de polimerizare ale etileniminei.-

La înălbirea optică pe suprafață conform procedeului b), se observă uneori o scădere relativă a gradului de alb la folosirea dispersiei de rășini acrilice sau butadien stirilice, care nu adsorb înălbitorul optic. În cazul introducerii unor pigmenti pe bază de bioxid de titan, trebuie ținut seama de rap-

tul că acești pigmenți absorb lumina ultravioletă, ceea ce are un efect de micșorare a fluorescenței, putînd duce pînă la stingerea acestora. Din acest motiv, la depășirea unei anumite concentrații de TiO₂ efectul înălbirii optice se va micșora din lipsă de radiații ultraviolete.-

Efectul final depinde întotdeauna de gradul de alb al hîrtiei neînălbită optic pe suprafață, cît și de cantitatea și calitatea adaosurilor.-

In general, în toate procedeele de aplicare a înălbitorilor optici pe suprafață, pH-ul de lucru este alcalin, între 8-11, condiție în care Stralex MEM. prezintă eficiență bună.-

La aplicarea soluțiilor Stralex în concentrații variînd între 0,6-3 g/l, pH-ul flotei de impregnare este cuprins între 8-9. Acest pH este obținut prin adăugarea unei soluții de amoniac. Cantitățile recomandate de carboximetilceluloză sînt între 5-10 g/l. In cazul utilizării soluțiilor de amidon solubil se recomandă de asemeni un adaos de carboximetilceluloză în proporție de exemplu, pentru 5,5% amidon se introduce 0,75-1% carboximetilceluloză.-

La tratarea suprafețelor de hîrtie cu paste dispersate de pigmenți, se vor folosi cu precădere rețete asigurînd o masă cu reacție alcalină, de exemplu cu pH aproximativ 9. Calitatea adaosurilor, a caseinei, amidonului și a pigmentilor influențează alcătuirea rețetelor.-

In unele cazuri, pentru a îmbunătăți gradul de alb apreciat vizual, se poate folosi un colorant sau pigment de nuanțare, de exemplu Albastru Microdis IB.-

Proprietățile aplicative ale produselor Stralex recomandate pentru industria de hîrtie

<u>Stralex</u>	<u>HAN</u>	<u>MEM</u>	<u>Observ.</u>
Aspect	pulbere galbenă	pulbere galben verzuo	
Finețe	reziduu pe sită maximum 5%	reziduu pe sită maximum 5%	
Stabilitate în mediu acid pH=4,5	stabil	stabil	
Stabilitate în mediu alcalin pH=11	stabil	stabil	

.. // ..

<u>Stralex</u>	<u>HAN</u>	<u>MEM</u>	<u>Observ.</u>
Substantivitate	bună	bună	
Solubilitate	75 g/l	75 g/l	
Limite superioare de adaos Stralex	1%	1,2%	(x)
Comportare la albire în masă:			
- hîrtii neîncleiate	foarte bună	foarte bună	
- hîrtii încleiate	bună	bună	
- cu adaosuri ca materiale de umplere caolin, TiO ₂	bună	bună	
Comportare la aplicare pe suprafață :			
- impregnare în soluții apoase	-	corespunzătoare	
- acoperire cu pastă de pigmenți	-	corespunzătoare	

Rezistențe ale hîrtilor înălbite optic cu Stralex

<u>Stralex</u>	<u>MEM</u>	<u>HAN</u>
Rezistența la îmbătrînire		
scăderea gradului de alb în 24 ore	12	12
" " " 48 ore	15	15
" " " 72 ore	17	18

(x)

Aprecierea este strict aproximativă pentru că gradul de alb al materiei prime (pasta chimică de celuloză) și al materialului de umplere (caolin etc.) are rol determinant în consumul de înălbitor optic și în efectul de îmbunătățire a gradului de alb ca aspect final.-

V. 3 .- Inălbitori optici Stralex în industria de detergenți

Indicații generale de aplicare

Următoarele produse din sortimentul Stralex pot fi folosite în industria de detergenți :

- Stralex MD
- Stralex DPA
- Stralex HAN
- Stralex MEM

Produsele sînt destinate detergenților neutri sau alcalini pentru spălarea materialelor textile din fibre celulozice, native și regenerate, precum și în amestec cu fibre poliesterice.-

Produsele Stralex pot fi ușor încorporate detergenților anionactivi în slurry, urmată de atomizarea soluțiilor concentrate sau prin omogenizare în stare de pulbere.-

Solubilitatea produselor Stralex precum și proprietatea lor de a se dispersa ușor în soluțiile concentrate de detergenți sînt avantajoase.-

Cantitatea de Stralex adăugată în detergenți depinde de domeniul de aplicare a produselor de spălare respective. Prin spălări repetate, în condiții normale, se asigură o creștere a gradului de alb. Informativ, se menționează unele date caracteristice ale produselor Stralex.-

Stralex	Cantitatea de Stralex recomandată în % față de detergent	Domeniul de temperatură recomandat în °C	Pe lângă fibre celulozice acești înălbitori îmbunătățesc gradul de alb al materialelor textile pe bază de fibre celulozice în amestec cu fibre poliesterice
MD	0,2-0,4	40-95	
DPA	0,2-0,4	40-95	
HAN	0,2-0,4	40-95	
MEM	0,2-0,4	40-95	

Proprietățile aplicative ale produselor Stralex
recomandate pentru industria de detergenți

<u>Stralex</u>	<u>MD</u>	<u>DPA</u>	<u>HAN</u>	<u>MEM</u>
Aspect	pulbere galbenă	pulbere galben brună	pulbere galbenă	pulbere galben verzue
Finetea	- reziduu pe sită, sub 5% -			
Stabilitate față de :				
- apă oxigenată	stabil	stabil	stabil	stabil
- hipoclorit de sodiu	instabil	instabil	instabil	instabil
- alcalii	stabil	stabil	stabil	stabil

Tesăturile de bumbac spălate cu detergent conținând Stralex, manifestă următoarele rezistențe :

<u>Stralex</u>	<u>MD</u>	<u>DPA</u>	<u>HAN</u>	<u>MEM</u>
Lumina zilei	4	4	4-5	5
Lumina zilei în stare umedă	4	4	4-5	4-5
Apă rece	4-5	4-5	5	5
Transpirație pH 5,5	5	5	5	5
Transpirație pH 8	5	5	5	5
Spălat 60°C.	5	5	5	5
Nuanța albului	alb neutru	alb neutru	alb verzui	alb neutru

Produsele Stralex fiind preparate în condiții de puritate avansată - ceea ce conferă substanțelor respective o eficiență superioară a înălbirii optice, - au în general, aspectul unor pulberi foarte slab colorate ceea ce permite utilizarea în cantitate mai mare în detergent, fără a modifica aspectul acestuia.-

Inălbirea produselor textile în cursul spălării simplifică considerabil procesul de înălbire optică și astfel se exclude necesitatea unor operații speciale cu o tehnică din domeniul operațiilor de vopsire. De aceea adaosul de înălbitor optic în produsele de spălare a găsit o largă utilizare, nu numai în gospodăriile individuale ci și în spălările industriale.

Adăugarea de înălbitor optic în detergent în timpul fabricării acestuia, în doza corespunzătoare obținerii unui efect de alb optim, exclude introducerea înălbitorului optic în baie de spălare, ceea ce este extrem de incomod.-

Există condiții obligatorii de îndeplinit pentru un înălbitor optic utilizat în industria agenților de spălare: afinitatea față de suporturile textile ce se supun spălării trebuie să fie mare, spre a asigura un efect observabil, încă de la prima spălare, în același timp însă, trebuie ca această afinitate să nu ducă la un efect de acumulare, nedorit. Înălbitorul optic nu trebuie să sufere descompuneri în timpul finisării detergentului în care este înglobat, adică să fie rezistent la temperaturi ridicate, abur și la unii agenți chimici ce se adaugă în detergent, ca: oxidanți, reductori, săruri de tip fosfat, silicat, etc.-

De asemenea, este necesar ca produsele ce se formează inevitabil la descompunerea fotochimică a înălbitorului, în timpul purtării țesăturii, să poată fi spălate prin spălările ulterioare cu același detergent.-

Toate aceste condiții, sînt îndeplinite de produsele STRALEX.-

VI. CONCLUZII

In lucrare sînt prezentate date de literatură și contribuții personale la chimia și aplicațiile unor compuși organici de sinteză-derivați stilbenici și ai acenaftenului-în calitate de agenți de albire optic activi.

1. In capitolul I al lucrării se fac considerații generale privind importanța albirii suporturilor, cu referire la dezvoltarea pe care a dobîndit-o în ultimul timp această clasă de compuși, respectiv se încearcă o clasificare din punct de vedere al structurii și al aplicabilității.

2. Capitolul II cuprinde date de literatură privind modul de obținere, structura, utilizarea și mecanismul de acționare al principalilor albitori optici stilbenici.

3. In partea experimentală a lucrării descrisă în acest capitol, sînt indicate metodele selecționate pentru sinteza acestor compuși pornind de la materii prime indigene cu care se obțin intermediarii de bază: acid paranitrotoluensulfonic, acid dinitrostilbendisulfonic și acid diaminostilbendisulfonic. Pentru acești intermediari s-au stabilit condițiile de puritate și metodele de analiză. S-au pus la punct condițiile de condensare optimă a acidului diaminostilbendisulfonic cu clorură de cianuril precum și a derivatului tetraclorbistriazinilaminostilbenic cu amine, alcooli, fenoli etc.

4. S-au sintetizat 30 agenți de albire cu nucleu stilbenic din care prin testare pe diferite suporturi s-au selecționat 7 tipuri (mărci comerciale).

5. Prin elaborarea tehnologiei de fabricare a agenților din seria stilbenică a fost posibilă proiectarea și producerea pentru prima dată în țară a unei noi clase valoroase de compuși-agenți de albire optic activi.

Verificînd rezultatele obținute, la nivelul anului 1976 se produce la Intreprinderea "SINTOFARM" din București, 500 tone albitori optici stilbenici în valoare de 45 milioane lei/an. Prin asimilarea acestor produse se obține o economie valutară prin eliminarea importului de 10 milioane lei valută/an, iar pentru anul 1980 se prevede a se ajunge la o producție de 1500 tone/an, din care 500 tone vor fi oferite la export.

Procedeu pus la punct de noi pentru fabricarea al-

bitorilor optici din seria bistriazinilaminestilbenică, avînd caracter de nouitate, a fost brevetat de O.S.I.M. sub numerele : 55.730 și Desaz OSIM-propunere caracterizată ca invenție - 77.183, stabilindu-se titular Intreprinderea de Medicamente și Coloranți "SINTOFARM".

6. În partea a II-a a lucrării, capitolul III, pornind de la considerații generale privind structura albitorilor optici derivați ai acenaftenului și al modurilor de acționare pe suport, se trece la descrierea intermediarilor de bază derivați de acenaften și anhidridă naftalică, ținînd seama și de posibilitățile interne, de asigurarea bazei de materii prime.

7. S-au sintetizat în acest scop 6 intermediari și anume : 5-nitroacenaften, 4-nitronaftalanhidridă, 4-aminonaftalanhidridă, 4-bromnaftalanhidridă, 4-brom-N-metil-naftalimidă, 4-metoxi-naftalanhidridă.

8. În subcapitolul III.3.3. sînt prezentate datele experimentale privind sinteza a 8 produși cu acțiune de agenți de albire optici activi, derivați naftalimidici. Din aceștia, 7 compuși au prezentat eficiență în aplicarea pe suporturi.

9. Eficiența produșilor sintetizați și descriși în prezenta lucrare, atît din clasa celor stilbenici, cît și a derivaților de acenaften a fost evidențiată pe planșele atașate cu ilustrații la fiecare individ descris.

10. De asemenea, s-au prezentat în cap. IV studiile efectuate asupra determinării concentrației (gradului de alb), pe diferite aparate, stabilindu-se în același timp condițiile metodelor.

11. În cap. V - s-a determinat eficiența albirii pe diferite suporturi, stabilindu-se concentrația și rețetele optime de albire.

12. O serie de cercetări efectuate, dar necuprinse în lucrare - depășind cadrul propus -, privind extinderea aplicabilității intermediarilor pe bază de acenaften, întrevăd posibilitatea obținerii unor compuși de fosfoniu cu rest naftalimidic cu proprietăți particulare.

Prin aceasta, ca și prin alte aplicații într-un spectru larg al derivaților acenaftenului, caracterul aplicativ al acestor compuși este evident ; de asemenea toate materiile prime folosite la prepararea produșilor descriși în lucrare se pot obține în țară, iar cele derivînd de la acenaften întrevăd o valorificare superioară a unor fracțiuni - deseuri la ora actuală,

rezultate în industria cocsochimică.

Pentru derivații pornind de la acenaften, avînd în vedere baza substanțială de materii prime, se impune accelerarea elaborării procesului tehnologic de separare a acenaftenu-
lui din gudromul de cărbuni, cu atît mai mult cu cît acești intermediari vor reprezenta materii prime valoroase nu numai pentru industria de coloranți (albitori și pigmenți organici) ci și pentru industria de pesticide întrevăzîndu-se posibilitatea înlocuirii derivaților organici clorurați.

Listă de simboluri și abreviații folosite

- λ - lungime de undă
 η - randament
 ϵ - coeficient de extincție molară

- PNT - p-nitro-toluen
ac.PNTS - acid p-nitro-toluen-o-sulfonic
ac.DNS - acid 4,4'-dinitro-stilben-2,2'-disulfonic
ac.DAS - acid 4,4'-diamino-stilben-2,2'-disulfonic
CCy - clorură de cianuril
ac.PATS - acid p-amino-toluen-o-sulfonic
ac.naf- - acid naftalen-1,8-dicarboxilic
talic.
naftal^{id} - 1,3-dioxo-1,2,3,4-benz [de] izochinolină
imida.

CIE - Comisia Internațională de Iluminare.

B I B L I O G R A F I E

1. ANDERS G., ANLIKER R., VENNEMANS G.J. "The secret of the white ", Bul. No. 31042/1971-72, Ciba-Geigy, Basel.
2. ZWEIDLER R., Introducere în chimia albitorilor, J.R.Geigy A.G., 1968, Basel.
3. PESTEMER M., BERGER A., WAGNER A., - SUF - Fachorgan Textilveredlung 19, 420 (1964).
4. LEWIS C.N., MASEL T.T., LIPKIN D., J. Am.Chem.Soc. 62 2973 (1949).
5. BOCHAROV V.G., Zavodsk Lab. 28, 1454 (1962) ; C.A. 59, 9470 g (1963)
6. THEIDEL H., Melliand Textilber. 514 (1964)
7. ZWEIDLER R., Modul de acțiune și chimismul agenților fluorescenți de albire - Review 1973/I, Ciba-Geigy Ltd., Basel.
8. REICHEL I., Chimia și tehnologia coloranților azoici, Ed. Acad. R.P.R., 1955, pag. 220.
9. ~~x~~x Conferința despre utilizarea mărcilor de Blankophori în industria textilă, Simpoziom Bayer, București, 1970.
10. VENKATARAMAN K., The Chemistry of Synthetic Dyes, vol.V., Academic Press, Londra, 1971.
11. SAIDAC Ș., col. : Brevet R.S.R. 55730/1970.
12. SAIDAC Ș., col. : Brevet R.S.R. Dosar OSIM 77.133/1974

13. FIERZ DAVID : Grundlegende Operationen der Farben-
chemie
14. BADEA F., Mecanisme de reacție în chimia organică
Ed.II-a, Ed.Științifică, Buc. 1971
15. NISHIZAKI S., Nippon kogaku zasshi ; 86, 696 (1965)
16. AVRAM M., MATEESCU G., Infrared Spectroscopy wiley -
Interscience, 1972.
17. GREENE F.D., REMERS W.A., WILSON J.w., Am.Chem.Soc
79 , 1416-20 (1957)
18. BUU HOI , Ann. 556 , 1 - 9 (1944).
19. NENIȚESCU C.D., Tratat elementar de Chimie Organică,
Vol.I , Ed. Tehnică, București, 1956.
20. SENSU H., YAMASHITA M., Brevet francez 1.344.883,
1963 ; CA 60, 14650 g (1964).
21. FARBENFABRIK BAYER A.G., Brev. britanic 966.193, 1964;
C.A. 61, 16210 h (1964).
22. CHIARI S., YAMASHITA M., Brevet japonez 11.770,
25 iunie 1964, C.A. 62, 6605 h (1965).
23. MINGASSON G. și ANNICK D., Brevet francez 1.541.050
(Cl.C09b - D061), 14 octombrie 1968 ,
C.A. 73 , 67.700 d (1970).
24. OKADA H., MASAHARU K., Brevet japonez 70 03.671
(cl 23A3), 6 februarie 1970, C.A. 73 ,
16310 u (1970)
25. MITSUO O., SOIKI S., Brevet japonez 70 03.668 (Cl 23A2)
6 februarie 1970, C.A. 73, 16309 a.

26. TAMEHIKO N. și DAISAKU M., Brevet japonez 70 02.668 (cl 23A2), 29 ianuarie 1970, C.A. 72, 134168 f (1970)
27. HITOSHI O., MASAHARU K, Brevet japonez 70 34.438 (cl D061), 5 noiembrie 1970, C.A. 72, 37931 (1972)
28. TAMEHIKO N., MITSUKUNI S., KENCHICHI T., DAISAKU M. Brevet japonez 71 07.384 (Cl C08k, D061, C07d) 24 februarie 1971, C.A. 75, 37.887u (1971)
29. TAMEHIKO N., MITSUKUNI S., KENCHICHI T., Brevet japonez 71 07.385 (Cl C08k, D061, C 07d) 24 februarie 1971, C.A. 75 37886 t (1971)
30. SENSU H., YAMASHITA M., Ger. offen. 1419.350 (Cl C 07d - D 061), 30 aprilie 1969, C.A. 76, 26404 d (1972)
31. KRASOVITSKII B.M., OSTIS L.L., ROMANOVA M.G., Brevet sovietic 326.208 (Cl C 09 k B) 19 ianuarie 1972, C.A. 77, 50162 q (1972)
32. HOTTA S., AKAMATSU T., Ger. Offen. 2.064.159 (Cl C07 d), 8 iulie 1971, C.A. 76, 128.837 q (1972)
33. OKADA H., KANEKO M., Brevet japonez 71 42506 (Cl C 09 k), (D 06 1, C 08 k) 15 decembrie 1971, C.A. 76 142412 d (1972)
34. SCHEUERMANN H., (B.A.S.F.), Ger.Offen. 2.043.662 (Cl C 07 d - D 06 1) 9 martie 1972, C.A. 77, 36419 x (1972)
35. ~~xx~~ Brevet belgian 612.455, 15 mai 1962

36. MARUYAMA T., KOBAYASHI D., KUROKI N., KOJISHI K.,
Kogyo Kagaku Zasshi., 68 , (9) 1707-12, (1965)
37. DORLARS A., SCHELLHAMMER C.W. (Bayer A.G.), ^{Brevet/} S.African
68 01.094, 22 iulie 1968.
38. GINSHICHIRO H., TAKUYA I., HIROSHI T., Brevet japonez,
70 06.704 (Cl 23A2) 7 martie 1970.
39. KIMURA R., JABUUCHI T., Brevet japonez 68 20.971
(Cl 48B04), 9 septembrie 1968, C.A. 71 ,
4513 h (1969)
40. SHOJIRO H., YOSHIO A., KATSUHIRO Y., Brevet japonez
70 03.669 (Cl 23A2) 6 februarie 1970,
C.A. 73, 16.311 v.
41. KUZNETSOV A.M., KRASITOVSKII B.M., SBLZKO G.F.,
SEVCHENKO E.A., Brevet sovietic 309.035 (Cl C09 k),
9 iulie 1971, C.A. 76, 155 589 S (1972).
42. TAMEHIKO N., KENCHICHI T., Brevet japonez 69 18.955
(Cl 48B04), 18 august 1969, C.A. 72 ,
56 708 r (1970).
43. SENSHU H., YAMASHITA M., Brevet U.S.A. 3.330.834
(Cl 260-281), C.A. 67, 91686 a (1967).
44. ~~x~~~~x~~ Brevet britanic 1.054.436 (1967); C.A. 66 ,
76934 r (1970).
45. ~~x~~~~x~~ Brevet belgian 639.295 (1965); C.A. 62, 9278 a
(1965).
46. TOSHIYASHU K., KIYOSHI H., Kogyo Kagaku Zasshi 1969.,
72 (5), 1120-4, C.A. 72, 45000 o (1970).

47. ~~x~~~~x~~ Germ.Offen. 1.939.620 Naphtalimide fluorescent whiteners ; C.A. 73, 36589 (1970).
48. ~~x~~~~x~~ Aufhellen von Spinnmassen und Kunststoffen - Rundschau, No.1/1973, Ciba-Geigy, Basel.
49. VALCEANU R., NEAMȚIU I., ȘOIMU P., Valorificarea complexă a acenaftenului din uleiul mediu rezultat la distilarea cărbunelui - Act adițional No. 36724 la contract No. 3998/71, Inst.Chimie Timișoara.
50. VALCEANU R., NEAMȚIU I., Studiul de literatură privind posibilitățile de izolare a acenaftenului din gudronul rezultat la distilarea cărbunelui de pământ - contract 3998/72, Inst. Chimie Timișoara.
51. KATO S., HASHIMOTO H., SUGIYAMA H, C.A. 51 8050 (1957).
52. OGILVIE J., WILDER R., Brevet USA 2.379.032, iunie 26, 1945 ; C.A. 39 4631⁹ (1945).
53. WOLINSKI J., colab. : Roczn.Chim.1970, 44 (9), 1721 ; C.A. 74, 87674 x (1971).
54. CAVA N.P., colab. ; Tetrahedron 21 (11) 3059 (1965) ; C.A. 64 , 6580 f.
55. LEVCHENKO A., colab.: Zh.Prkl.khim. 35, 896 (1962); C.A. 57, 4611 s.
56. BRIONES N., GRAEBE T., Liebig's Ann. 327 , 82 (1963).
57. SACHS F., MOSEBACH G., Ber. 44 , 2584 (1912).
58. DENISOVA L.I., Zh.Obshh.Khim. 34 (2), 579 (1964).

59. OKAZAKI M., TANAKA T., TAKIGUCHI S., Juki Gosei Kagaku
kyokai shi 14, 344-394-398-455-504 (1956);
C.A. 51, 8051 a.
60. JONES L.A., colab. : Canad. J.Chem. 1970, 3132, vol.48
61. MITOGUCHI H. : J. Org. Synth.Chem. Jap. 27, 642 (1969);
C.A. 71, 112.682 w (1969).
62. OKAZAKI M., HAYASHI M. : J.Org.Synth.Chem. Jap. 8, 11,
25 (1950); C.A. 47, 7471 h.
63. ISHII T., YAMAZAKI Y. : Mem.Faculty Technol. Tokyo
Metropol.Univ. No.1, 21-9 (1951); C.A. 47,
2159 h.
64. MAYER T., KAUFMAN W. : Chem. Ber. 53, 296 (1920)
65. QUINKE F. : Ber. 21, 1460 (1888)
66. MONTE L., MATELLO V., VALENTE F., : Gazz.Chim.Ital.
66, 31, 34 (1936).
67. RULE H.G., THOMSON S.B. : J.Chem Soc. (1937), 1761.
68. ~~xx~~ Org.Chem.Ind. U.S.S.R. (1937), 4, 406
69. BRADLEY W., PAXTON F.W. : J.Chem.Soc. 1954, p. 5291 și
p. 4435.
70. ~~xx~~ Brevet britanic 1.221.888
71. ~~xx~~ Brevet britanic 1.227.239
72. ~~xx~~ Brevet U.S.A. 3.310.564 , C1 260-281

73. BERGER A. : " Mesure des couleurs dans l'industrie textile" , Bayer Farben Revue, Ed. spéciale No. 3, Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen, Germania.
74. CALIN C., SAIDAC Ș., STOENESCU C. : " Unele probleme privind inhibitorii optici derivați de la acidul 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic. Rev. Chimie 27, No.10, 1976, pag.836-841