



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

№ 40
для служебного пользования-ЭКЗ

060240

(19) **SU** (11) **1434717** **A1**

(51) **5 C 07 D 231/06, C 09 K 11/06**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4194010/23-05

(22) 23.12.86

(72) Л.Н.Сальвицкая, В.Т.Скрипкина,

Б.М.Красовицкий, Т.В.Чумак,

Т.А.Сердечная и Л.П.Андреева

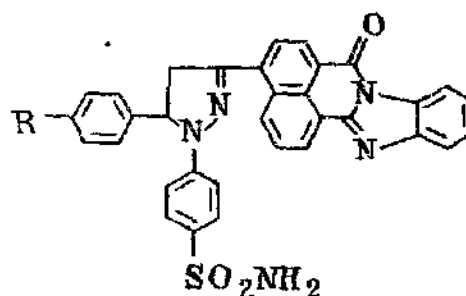
(53) 667.637.4:628.9.037 (088.8)

(56) Люминофор красный 2Ж 600 РТ.

№ 59 Рубежанского ПО "Краситель",
1980.

Авторское свидетельство СССР
№ 1159330, кл. С 09 К 11/06, 1985
(непубликуемое).

Авторское свидетельство СССР
№ 1086766, кл. С 09 К 11/06, 1982.
(54) 4-[1-(4-сульфамилфенил)-5-фенил-
-2-пиразолинил-3]-1,8-нафтоилен-1',
2'-бензимидазол в качестве люминес-
цирующего соединения красного свече-
ния и люминесцирующая композиция на
его основе для крашения полистилена
(57) Изобретение относится к облас-
ти анилиноокрасочной промышленности,
в частности к новому люминофору
4-[1-(4-сульфамилфенил)-5-фенил-2-
-пиразолинил-3]-1,8-нафтоилен-1',2'-
-бензимидазолу общей формулы



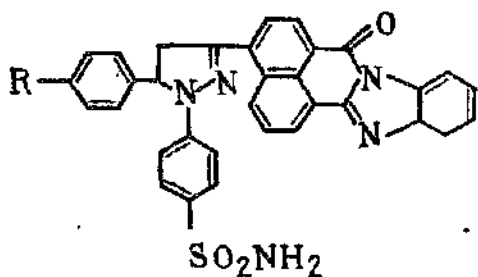
где R - H, OCH₃, красного свечения
и к люминесцирующей композиции на
его основе, пригодной для крашения
полиэтилена. Использование люминофо-
ра вышеуказанной формулы позволяет
повысить светостойкость окраски в
3 раза (с 2 до 6 баллов), интенсифици-
ровать люминесценцию со 100 до 110-115%,
снизить токсичность композиции за
счет исключения из нее токсичных ве-
ществ - эпихлоргидрина и родамина B,
уменьшения содержания свободного фор-
мальдегида (при сохранении устойчи-
вости к миграции). 2 с.п. ф-лы,
2 табл.

(19) **SU** (11) **1434717** **A1**



Изобретение относится к области разработки дневных флуоресцентных пигментов (ДФП), в частности к новому люминофору 4-[1-(4-сульфамилфенил)-3]-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазолу красного свечения и композиции на его основе, и может широко использоваться для колорирования полимерных материалов, в частности полиэтилена высокой и низкой плотности, а также для изготовления дневных флуоресцентных красок (ДФК).

Цель изобретения - синтез нового люминофора 4-[1-(4-сульфамилфенил)-5-фенил-2-пиразолинил-3]-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола общей формулы I



где R = H, OCH₃,

обладающего повышенной яркостью и чистотой цвета по сравнению с наиболее близким по строению известным люминофором 4-[1-(4-фенил)-5-фенил-2-пиразолинил-3]-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазолом за счет введения в 1-фенильный радикал сульфамидной группы.

Целью изобретения является также повышение светостойкости, интенсивности люминесценции и снижение токсичности при сохранении миграционной устойчивости композиции на основе нового люминофора общей формулы I.

Химические соединения формулы I слабо люминесцируют в органических растворителях, и неожиданным оказывается появление интенсивной люминесценции этого соединения в МТСФ-олигомере. Вероятно, это связано с тем, что в процессе поликонденсации предлагаемое соединение вступает в химическое взаимодействие с МТСФ-олигомером, в результате чего происходит перераспределение электронной плотности, которое приводит к образованию новой химической структуры с новыми полезными свойствами. Это позволяет использовать заявляемое соединение для создания люминесциру-

ющей миграционно-устойчивой композиции для крашения полиэтилена в красный цвет.

Соединения формулы I получают конденсацией соответствующего 4-циннамойлбензимидазола с 4-сульфамилфенилгидразином в этиловом спирте при кипении реакционной массы в присутствии гидроокиси натрия при pH среды 7,5-8,5.

Исходные вещества для синтеза этих люминофоров легко доступны и являются полупродуктами синтеза промышленно выпускаемых люминофора красного 2Ж 600 РТ и отбеливателя 35-3.

Пример получения 4-[1-(4-сульфамилфенил)-5-фенил-2-пиразолинил-3]-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола.

Смесь, состоящую из 4 г 4-циннамойл-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола (0,01 моль), 2 г 4-сульфамилфенилгидразина (0,011 моль) и 75 мл этилового спирта доводят до кипения, прибавляют 10%-ный раствор едкого натра до pH 7,5-8,5 и продолжают кипятить в течение 8 ч, контролируя pH среды (7,5-8,5). После этого, не охлаждая реакционной массы, отфильтровывают осадок, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и дважды обрабатывают горячим спиртом по 50 мл. Кристаллизуют из диметилформамида. Выход 3,6 г (63%), т.пл. 287°C.

Структура предлагаемых соединений доказана элементарным анализом и ИК-спектрами.

Найдено, %: С 69,72, Н 4,08, N 12,41, О 5,83.

Вычислено, %: С 69,59, Н 4,04, N 12,30, О 5,62.

В ИК-спектрах наблюдается интенсивная полоса при 1605 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям связи С=N, высокоинтенсивная полоса в области 690 см⁻¹, обусловленная внеплоскостными деформационными колебаниями С-Н-групп пиразолинового цикла, а также ряд других полос, характерных для пиразолинилбензимидазолов.

4-[1-(4-Сульфамилфенил)-5-(4-метоксифенил)-2-пиразолинил-3]-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол получают аналогично предыдущему продукту. Для реакции берут 4,3 г (0,01 моль) 4-метоксициннамойл-1,8-нафтоилен-1'

2'-бензимидазола и 2 г 4-сульфамил-фенилгидразина, 75 мл этанола. Выход 3,53 г (59%), т.пл. 273°C.

Найдено, %: С 68,32, Н 4,21, N 11,72, O 5,41.

Вычислено, %: С 68,11, Н 4,17, N 11,69, O 5,34.

Пример получения люминесцирующей композиции красного цвета для полиэтилена. Смесь в предлагаемых пределах п-толуолсульфамида, меламина, натрия фосфорнокислого и люминофора медленно нагревают на глие-риновой бане до 135-140°C, выдержи-вают при этой температуре и атмос-ферном давлении в течение 1,5-2,0 ч до прекращения отгонки образующейся в процессе поликонденсации воды, вы-держивают в вакууме (остаточное дав-ление 100 мм рт.ст.) при указанной температуре в течение 45 мин. После этого, не отключая вакуума, прекращают нагрев и охлаждают массу до комнат-ной температуры. Полученный в виде красной пористой массы продукт вы-гружают, растирают в порошок, про-сеивают.

Ниже в примерах 1-3 приведены кон-кретные рецепты предлагаемой ком-позиции для окрашивания полиэтилена в красный цвет, в которых варьирует-ся содержание люминофора 4-[1-(4-сульфамилфенил)-5-(4-метоксифенил)-2-пиразолинил-3]-1,8-нафтоилен-1', 2'-бензимидазола (ПМБИ) или [4-1-(4-сульфамилфенил)-5-фенил-2-пира-золинил-3]-1,8-нафтоилен-1' 2'-бензи-мидазола (ПНБИ).

Пример 1.

п-Толуолсульфамид	56,23
Меламин	10,86
Натрий фосфорнокис- лый двузамещенный	0,32
ПМБИ	1,91
Формалин	Остальное

Пример 2.

п-Толуолсульфамид	55,87
Меламин	10,69
Натрий фосфорно- кислый двуза- мещенный	0,31
ПНБИ	2,54
Формалин	Остальное

Пример 3.

п-Толуолсульфамид	56,09
Меламин	10,66
Натрий фосфорно-	

кислый двузамещенный	0,31
ПНБИ	2,17
Формалин	Остальное

Пример 4.

п-Толуолсульфамид	56,59
Меламин	10,93
Натрий фосфорно- кислый двузамещенный	0,32
ПНБИ	1,29
Формалин	Остальное

Пример 5.

п-Толуолсульфамид	55,17
Меламин	10,66
Натрий фосфорно- кислый двузамещенный	0,31
ПНБИ	3,76
Формалин	Остальное

Полученные люминесцентные компо-зиции представляют собой красные лю-минесцирующие порошки.

Окрашивание полиэтилена производят опудриванием гранул полиэтилена с последующей переработкой литьем под давлением.

Возможность использованная заявля-емой композиции для крашения полиэти-лена подтверждается исследованиями образцов окрашенного ею полиэтилена, данные которых представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл.1, окра-шивание полиэтилена разработанными люминесцентными составами позволяет повысить интенсивность люминесценции на 10-15%, значительно повысить свето-стойкость (в 3 раза), снизить ток-сичность и улучшить условия труда ра-ботающих за счет исключения из соста-ва токсичных продуктов энихлоргидри-на и родамина С, уменьшить содержа-ние свободного формальдегида в сос-таве.

Положительный эффект достигается только в предложенном качественном и количественном сочетании компонентов, входящих в состав люминесцентной ком-позиции.

Из приведенных в табл.1 данных вы-текает, что снижение концентрации лю-минесцентных составляющих в составе ниже указанного предела приводит к резкому снижению чистоты цвета (до 65%, пример 4) и уменьшению на-сыщенности окрасок. Повышение кон-центрации выше указанного предела, например до 3,76% (пример 5), не увеличивает колориметрические свой-

ства композиции и снижает люминесцентные свойства до 95%.

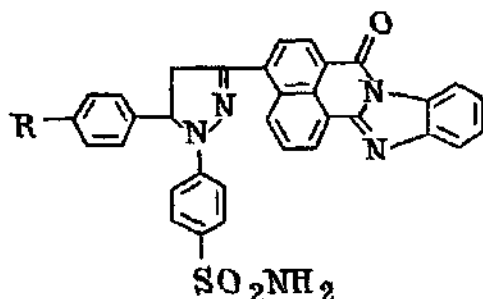
Предлагаемый люминесцентный состав может также найти широкое применение для изготовления дневных флуоресцентных красок (ДФК).

Результаты исследования колориметрических свойств ДФК на основе дневных флуоресцентных пигментов, содержащих различные люминесцентные составляющие красных расцветок, приведены в табл.2.

Сравнение колориметрических характеристик ДФК (см. табл.2), полученных на основе дневных флуоресцентных пигментов, содержащих различные люминесцентные составляющие, показывает, что введение в молекулу люминора красного 2Ж 600 РТ сульфамидной группы значительно улучшает колориметрические характеристики пигментов и ДФК на их основе и придает ДФК красивый красный цвет.

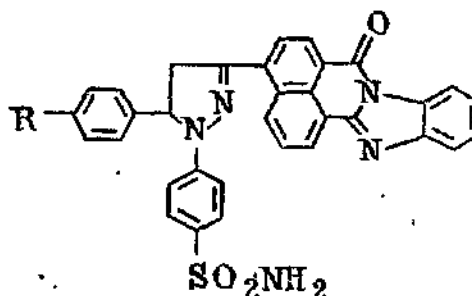
Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. 4-[1-(4-Сульфамилфенил)-5-фенил-2-пиразолинил-3]-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол общей формулы



где R - H, OCH₃,
в качестве люминесцирующего соединения красного свечения.

2. Люминесцирующая композиция для крашения полиэтилена, содержащая люминесцирующее соединение ряда производного 4-[1-(4-фенил)-5-фенил-2-пиразолинил-3]-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола, меламин, п-толуолсульфамид, натрий фосфорнокислый двухзамещенный и формалин, отличающаяся тем, что, с целью повышения светостойкости, интенсивности люминесценции и снижения токсичности при сохранении миграционной устойчивости, в качестве люминесцирующего соединения она содержит 4-[1-(4-сульфамилфенил)-5-фенил-2-пиразолинил-3]-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол общей формулы



где R - H, OCH₃,
при следующем соотношении исходных компонентов, мас. %:

4-[1-(4-Сульфамилфенил)-5-фенил-2-пиразолинил-3]-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол	1,91-2,54
Меламин	10,66-10,86
п-Толуолсульфамид	55,87-56,23
Натрий фосфорнокислый двухзамещенный	0,31-0,32
Формалин	Остальное до 100%

Т а б л и ц а 1

Состав по примеру	Колориметрические характеристики окрашенного полиэтилена			Интенсивность люминесценции, %	Содержание свободного формальдегида, %	Стойкость действию УФ-лучей, ч	Миграционная устойчивость
	яркость, %	чистота цвета, %	цветовой тон, нм				
1	46	75	613	115	0,047	6	Устойчив
2	45	78	614	113	0,052	6	"

Продолжение табл. 1

Состав по примеру	Колориметрические характеристики окрашенного полиэтилена			Интенсивность люминесценции, %	Содержание свободного формальдегида, %	Стойкость действию УФ-лучей, ч	Миграционная устойчивость
	яркость, %	чистота цвета, %	цветовой тон, нм				
3	43	80	614	110	0,06	6	—
4	46	65	613	110	0,059	—	—
5	40	75	614	95	0,06	—	—
Прототип	40	75	613	100	0,12	2	—

Т а б л и ц а 2

Люминесцентная составляющая	Колориметрические характеристики дневных флуоресцентных красок		
	яркость, %	чистота цвета, %	цветовой тон, нм
4-[1-4-Сульфамилфенил)-5-(4-метоксифенил)-2-пиразолинил-3]-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол	39	73	613
Смесь родамина С, родамина 6Ж, фенилимида 4-аминонафталевой кислоты	38	74	610
Люминор красный 2Ж 600 РТ	15	27	630

Редактор Л. Герасимова

Составитель Т. Калинина

Техред М. Ходанич

Корректор М. Васильева

Заказ 1235/ДСВ

Тираж 210

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4

