

Warszawa, 5 lutego 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Rzeczypospolitej Polskiej

CO7d 55/36

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25803.

Kl. 12 q, 32/01.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania zasadowych produktów kondensacji alifatycznych związków wieloaminowych oraz wytwarzania z nich czwartorzędowych związków amonowych.

Zgłoszono 22 lutego 1934 r.

Udzielono 25 listopada 1937 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania cennych zasadowych produktów kondensacji z alifatycznych wieloamin oraz wytwarzania z nich czwartorzędowych związków amonowych.

Produkty według wynalazku niniejszego otrzymuje się w ten sposób, że co najmniej jednym molem wieloaminy alifatycznej działa się na związki, zawierające co najmniej dwie grupy acylujące, zwłaszcza na chlorowcopochodne kwasu cyjanurowego, albo na związki zawierające w cząsteczce przynajmniej jedną grupę acylową i jedną grupę alkylową. Otrzymane związki można w razie potrzeby w dalszym ciągu alkylować za pomocą jednego lub kilku środków alkylujących albo aralkylujących, np. siarczanu dwumetylowego lub chlorku

benzylu. Jeśli produkty wyjściowe zawierają grupy hydroksylowe, można je działaniem arylosulfochlorków zamienić na estry kwasu sulfonowego, do których można przyłączyć aminę trzeciorzędową, jak np. pirydynę.

Jako wieloaminy alifatyczne, nadające się do przeprowadzenia procesu niniejszego, można wymienić mieszaniny wieloalkylenodwuamin o małym ciężarze cząsteczkowym lub wysoko spolimeryzowanych, które otrzymuje się przez ogrzewanie chlorku etylenu lub innych chlorowcoalkylenów z amoniakiem lub aminami, albo produkty otrzymywane przez działanie amoniaku na chlorowcoparafiny, albo też produkty otrzymywane przez działanie chlorowcowanych parafin na organiczne pochodne amoniaku.

Jako składniki reakcji, zawierające co najmniej dwie grupy acylowe, można przytoczyć zwłaszcza chlorowco-pochodne kwasu cyjanurowego oraz częściowo podstawione ich pochodne, jak chlorek cyjanurowy, dwuchlorek cyjanurowy, 1 - metyloamino - 3,5 - dwuchlorotrójazynę, ponadto kwas cyjanurowy, kwas szczawiowy, chlorek oksalylowy, chlorek tereftaloylowy, benzeno - dwusulfochlorek lub naftaleno - dwusulfochlorek.

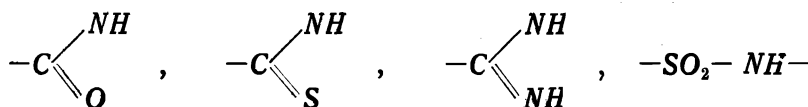
Ponieważ tylko takie produkty końcowe są użyteczne, które zawierają jeszcze grupy zasadowe, należy przy kondensacji stosować tylko taką ilość wyżej wymienionych substancji acylujących, która nie wystarcza do zupełnego zacylowania wieloaminy.

Drugą grupę składników reakcji, które działają zarówno acylująco, jak i alkylują-

co, stanowią związki, zawierające z jednej strony grupy alkylujące, np. R - chlorowiec, R - OSO_3H , R - OSO_2 - Aryl, alkylen (w którym litera R oznacza grupę alkylową), z drugiej zaś strony zawierające jednocześnie grupy acylujące, jak $COOH$, $COOR$, CO - chlorowiec, SO_2 - chlorowiec.

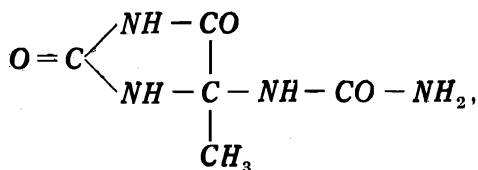
Tego rodzaju odpowiednimi środkami są np.: chlorek chloroacetylowy, ester jednochloroctowy, chloroetano - sulfochlorek, chlorometylo - benzeno - sulfochlorek, kwas akrylowy i jego pochodne, bezwodnik kwasu maleinowego lub ester kwasu maleinowego, kwas dwuchlorowco - adypinowy oraz odpowiednie pochodne kwasów homologicznych.

Jako składniki acylujące wchodzić ponadto w rachubę takie produkty, które zawierają już jedną albo kilka grup kwasoamidowych, jak np.

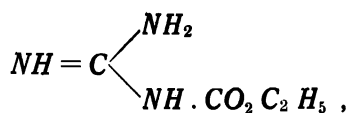


Grupy kwaso amidowe, zawarte w tych związkach, reagują z wieloaminami z wydzielaniem amoniaku. Również w tym przypadku należy zważyć na to, aby produkty końcowe posiadały charakter zasadowy.

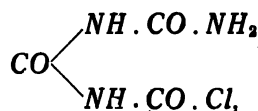
Związków odpowiednich jest bardzo dużo. Na przykład można wymienić (nie ograniczając się do wyliczonych tu związków) następujące związki: oksamid, pochodne kwasu węglowego i tiowęglowego, zawierające azot, np. mocznik, tiomocznik, ich pochodne alkylowe i aryłowe, biuret, karbazyd, semikarbazyd, guanidyny, guanylomocznik, dwuguanidynę, allantoinę lub pyruwil, związek o wzorze:



kwasu ureidowe oraz ureidy cyklowe, ponadto uretany, estry kwasu ureidowego, ester kwasu guanido - węglowego, np. ester etylowy czyli guanolinę o wzorze:



chlorek kwasu alofanowego, chlorek kwasu biureto - węglowego o wzorze:



chloroacetyloamidy i tak dalej, ponadto produkty kondensacji, zawierające azot, np. produkty żywcowate lub ich produkty

przejściowe, otrzymane różnymi sposobami z moczników lub amin, z jednej strony, oraz z aldehydów — z drugiej strony.

Również przez działanie dwusiarczku węgla na wieloaminy i następne ogrzewanie otrzymuje się substancje o podobnym działaniu, przy czym obojętne jest dla samej sprawy, czy tworzące się tiomoczniki wieloamin przypuszczalnie wpierw działają jako takie, czy też odpowiednie tiomoczniki reagują w dalszym ciągu z wieloaminami.

Wyżej wspomniana i w razie potrzeby przeprowadzana reakcja dalszego alkylowania przebiega, jak wyżej podano, w znany sposób przy użyciu jednego lub kolejno kilku środków alkylujących albo aralkylujących.

Otrzymane produkty reakcji są przeważnie lepкими olejami albo bezbarwnymi proszkami. Przeważnie są one rozpuszczalne w wodzie jako takie albo w postaci soli z kwasami mineralnymi. W pewnych przypadkach otrzymuje się nierozpuszczalne produkty kondensacji, które dodatkowym działaniem tlenków alkylenowych można przeprowadzić w produkty rozpuszczalne. Czwartorzędowe zasady amonowe rozpuszczają się bardzo łatwo w wodzie.

Produkty otrzymywane według wynalazku niniejszego nadają się np. do wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie lakierów, ponieważ większość tych produktów daje z barwnikami rozpuszczalnymi, zawierającymi kwaśne grupy, lakiery nierozpuszczalne. Dzięki temu poprawiają się znacznie właściwości substancji zabarwionych lub zabarwień, otrzymanych na włóknach za pomocą barwników, zawierających kwaśne grupy, zwłaszcza zabarwień, wytworzonych na włóknach roślinnych za pomocą barwników bezpośrednich, przez traktowanie następne produktami reakcji otrzymanymi w sposób niniejszy, pod względem ich odporności na działanie wody, potu i gotowania w kwasach. Stosując czwartorzędowe związki amonowe według

wynalazku niniejszego zwiększa się w wielu przypadkach odporność zabarwień na pranie. Działanie dodatkowe można uskutecznić zarówno w kąpielach zasadowych, kwaśnych oraz obojętnych z dodatkiem środków pomocniczych lub bez nich.

Przykład I. Do mieszaniny, składającej się z 150 kg tróchloroetyleny i 75 kg mieszaniny wieloetylenodwuamin, wrzącej w temperaturze 90° — 350°C pod ciśnieniem 15 mm, wprowadza się mieszając w temperaturze 60 — 65°C roztwór 55,5 kg chlorku kwasu cyjanurowego w mniej więcej 450 kg tróchloroetyleny. Następnie mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin utrzymując temperaturę 65°C, po czym oddestylowuje się rozpuszczalnik z parą wodną i odsacza wydzielony produkt kondensacji za pomocą pompy ssącej, a następnie suszy. Nadmiar wieloetylenodwuaminy odzyskuje się z przesączu wodnego przez wysolenie stężonym ługiem sodowym. Otrzymany produkt kondensacji jest białym proszkiem, nierozpuszczalnym w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach, i zawiera około 13% chloru i 36% azotu.

Przez gotowanie z rozcieńczonymi ługami otrzymuje się produkt podobny, w którym prawdopodobnie pozostały chlor został wymieniony na grupy OH.

Produkt, praktycznie biorąc, pozbawiony chloru otrzymuje się, jeśli kondensację chlorku cyjanurowego z wieloetylenodwuaminą przeprowadza się w obecności roztworu sody.

Zamiast tróchlorku kwasu cyjanurowego można np. stosować dwuchlorek kwasu cyjanurowego lub dwuchlorek cyjanuaminowy otrzymując produkty analogiczne.

Zamiast roztworu chlorku kwasu cyjanurowego w rozpuszczalnikach organicznych można również stosować z podobnym skutkiem wodną zawiesinę chlorku kwasu cyjanurowego (otrzymuje się ją np. przez wlewanie stężonego roztworu chlorku cyja-

niowego w acetonie do wody). W tym przypadku przeprowadza się kondensację najlepiej w nieco niższej temperaturze.

30 kg produktu kondensacji, otrzymanego według pierwszego ustępu przykładu niniejszego, ogrzewa się w autoklawie dodając porcjami 30 kg tlenku etylenu i mieszając w temperaturze 100 — 140°C w ciągu 5 — 6 godzin. Otrzymuje się około 58 kg żółtego klarownego syropu, rozpuszczalnego całkowicie w wodzie.

Zamiast tlenku etylenu można również stosować inne tlenki alkylenów, jak tlenek propylenu, tlenek butylenu, glicyd i t. d.

W celu przeprowadzania dalszego alkylowania postępuje się następująco. Do 58 kg otrzymanego produktu kondensacji wprowadza się (mieszając i chłodząc na początku) w temperaturze 60°C powoli 86 kg siarczanu dwumetylowego, podwyższa temperaturę na krótko do 75°C i wprowadza po ochłodzeniu do 60°C mieszając roztwór 35 kg sody w 200 l wody w temperaturze 60 — 65°C. Roztwór ten miesza się jeszcze w ciągu mniej więcej 1 godziny w 65°C i po oziębieniu odsąca od substancji wykrystalizowanej. Tak otrzymany (około 250 kg) słabo zasadowy roztwór, zawierający czwartorzędową sól amonową można zagęszczać w dalszym ciągu albo stosować jako taki.

W celu dalszej obróbki materiałów zabarwionych postępuje się następująco.

10 kg bawełny barwi się 3% -owym roztworem błękitu sirusowego BR (Schultz Farbstofftabellen, wydanie 7, tom II, strona 197), płucze i wyżyma jak zwykle, a następnie poddaje działaniu 200 l kąpieli, zawierającej w litrze 2 — 3 g wyżej wymienionego roztworu rozcieńczonego. Działanie to trwa mniej więcej ½ godziny w 35°C, po czym bawełnę płucze się, wyżyma i suszy. Tak otrzymane zabarwienie posiada oprócz większej odporności na gotowanie z kwasem i na działanie wody również zwiększoną odporność w praniu.

Przykład II. 40,5 kg mieszaniny wieloetylenodwuamin, wrzącej pod ciśnieniem 6 mm w temperaturze 90 — 250°C, rozpuszcza się w 100 kg trójchloroetyleniu lub chloroformie, po czym dodaje mieszając w temperaturze 20 — 25°C 80 litrów 10. normalnego kwasu solnego i następnie wprowadza w ciągu 2 — 3 godzin w temperaturze 15 — 20°C mieszając roztwór 18,5 kg chlorku kwasu cyjanurowego w 200 kg trójchloroetyleniu lub chloroformu. W celu zobojętnienia kwasu solnego wprowadza się powoli roztwór 160 kg krystalicznego octanu sodu, a następnie w ciągu 3 godzin — wodny roztwór 58 kg sody, po czym oddestylowuje się rozpuszczalnik z parą wodną, zagęszcza pozostały roztwór i po ochłodzeniu odsąca za pomocą pompy ssącej substancję wykrystalizowaną.

Do wytworzonego roztworu wodnego doprowadza się dawkami w temperaturze mniej więcej 60°C w ciągu 4 — 5 godzin mniej więcej 120 kg siarczanu dwumetylowego, i dbając o to, aby mieszanina reakcyjna miała zawsze odczyn zasadowy, dodaje się stężonego roztworu sody. Po wprowadzeniu wszystkiego siarczanu dwumetylowego mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 70 — 80°C i po ochłodzeniu odsąca za pomocą pompy ssącej powstałą substancję. Przez zagęszczenie można przesączyć stężyć. W razie potrzeby można powstały czwartorzędowy związek amonowy otrzymać przez wysoleńnię stężonym ługiem sodowym w postaci brunatnego produktu mazistego.

Przemianę, skuteczną powyżej w jednym zabiegu, a mianowicie przeprowadzenie drugorzędowych grup aminowych, zawartych w produkcie kondensacji, poprzez trzeciorzędowe grupy aminowe w czwartorzędowe grupy amonowe, można również skutecznie w dwóch procesach. Można na przykład za pomocą chlorku metylu, alkoholu metylowego i kwasu solnego oraz chlorku benzylu wytworzyć zasadę

trzeciorzędową i następnie przyłączyć siarczan dwumetylowy w sposób zwykły. Przy takim sposobie postępowania potrzebna jest tylko część wyżej zastosowanego siarczanu dwumetylowego.

Następnie zabarwiony materiał poddaje się obróbce następującej.

10 kg bawełny zabarwionej 3%-owym roztworem brunatu Pegu (patrz Colour Index, 1924, strona 362), poddaje się działaniu 20-krotnej ilości cieczy kąpielowej, zawierającej w litrze 1,5 — 3 g wyżej wspomnianego około 30%-owego produktu w temperaturze 35 — 40°C w ciągu ½ godziny. Otrzymane zabarwienie wykazuje oprócz zwiększonej odporności na działanie wody również znacznie większą odporność w praniu.

Przykład III. 10 kg bawełny barwi się 3%-owym roztworem błękitu siriusowego BR (Schultz, Farbstofftabellen, tom II, str. 197) i, jak podano w przykładzie I, poddaje się działaniu kąpeli, zawierającej w 1 litrze 3 — 5 g 10%-owego roztworu czwartorzędowego związku amonowego, który otrzymuje się przez dalsze alkylowanie produktu kondensacji, wytworzonego z jednochlorku (dwi - monoetanoloamino) - cyjanurowego i wieloetylenodwuamin, np. za pomocą siarczanu dwumetylowego lub estru *p* - toluenosulfometylowego.

Otrzymane zabarwienia wykazują oprócz zwiększonej odporności na gotowanie z kwasami i t. d. również większą odporność w praniu.

Przykład IV. Do roztworu 99,2 kg mieszaniny wieloetylenodwuamin w 125 kg trójchloroetylenu wprowadza się powoli mieszając w temperaturze 20 — 30°C roztwór 19 kg chlorku oksalylowego w mniej więcej 120 kg trójchloroetylenu i podnosi temperaturę powoli do 60 — 70°C. Po oddestylowaniu trójchloroetylenu otrzymuje się produkt kondensacji jako chlorowoderek w postaci żółtego syropu, z którego można wydzielić wolną zasadę przez doda-

nie roztworu sody. Zarówno sól, jak i zasada są łatwo rozpuszczalne w wodzie.

Przez traktowanie wodnego roztworu zasady siarczanem dwumetylowym z dodatkiem sody w znany sposób otrzymuje się czwartorzędowy związek amonowy.

10 kg wyrobów bawełnianych, zabarwionych 3%-owym roztworem błękitu siriusowego BR (Schultz, Farbstofftabellen, tom II, str. 197), poddaje się działaniu kąpeli w ilości 20-krotnej, zawierającej 300 g 10%-owego roztworu czwartorzędowej soli amonowej, w temperaturze 30 — 35°C w ciągu 20 — 30 minut. Wyroby otrzymane po tej obróbce wykazują oprócz zwiększonej odporności na działanie wody również znacznie lepszą odporność w praniu.

Jeśli zamiast wyżej stosowanego środka do dodatkowej obróbki stosuje się odpowiednią ilość czwartorzędowego związku amonowego, otrzymanego z wieloetylenodwuaminy i chlorku chloroacetylowego, uzyskuje się jeszcze lepszą odporność w praniu.

Przykład V. 146 kg wieloetylenodwuaminy miesza się z 35 kg czystego biuretu albo podwójną ilością surowego biuretu, otrzymanego przez wprowadzanie chloru do stopionego mocznika w temperaturze 130 — 120°C, i ogrzewa mieszaninę w ciągu kilku godzin do 135 — 140°C. Następuje kondensacja z wydzieleniem amoniaku. Po ochłodzeniu otrzymuje się produkt kondensacji jako jasnobarwny syrop.

Jeśli wodny roztwór zasady, wytworzonej według sposobu niniejszego, alkyluje się w dalszym ciągu w znany sposób za pomocą siarczanu dwumetylowego z dodatkiem sody, to otrzymuje się wodny roztwór soli, wytworzonej z siarczanu metylowego i zasady amonowej, która może być użyta w następujący sposób. 10 kg pasm bawełny zabarwia się w znany sposób za pomocą 3%-owego roztworu błękitu siriusowego BR (Schultz, Farbstofftabellen, wydanie 7, tom II, str. 197). Wypłukany towar traktu-

je się następnie w 200 l kąpieli, zawierającej w 1 litrze 1 g sody i 1,5 — 2g 10%-owego roztworu wyżej przytoczonego czwartorzędowego związku amonowego. Zabarwienia, otrzymane po tej obróbce, wykazują odporność na pranie w roztworach mydła albo mydła i sody.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania zasadowych produktów kondensacji alifatycznych związków wieloaminowych oraz wytwarzania z nich czwartorzędowych związków amonowych, znamienny tym, że co najmniej 1 molem wieloaminy alifatycznej działa się bądź na związki, które zawierają co najmniej 2 grupy acylujące, zwłaszcza na chlorowcopochodne kwasu cyjanurowego,

bądź na związki, zawierające co najmniej jedną grupę acylującą i alkylującą.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że produkty reakcji nie rozpuszczające się w wodzie poddaje się działaniu tlenków alkylenowych w celu przeprowadzenia tych produktów w stan rozpuszczalny w wodzie.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że otrzymane produkty przeprowadza się działaniem środków alkylujących i aralkylujących w czwartorzędowe związki amonowe.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.