



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

229063

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
D 06 P 5/22

(22) Přihlášeno 04 03 81
(21) (PV 1537-81)

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 04 86

(75)
Autor vynálezu

DVORSKÝ DRAHOMÍR ing., ČEŘOVSKÝ KAREL, DVŮR KRÁLOVÉ nad Labem

(54) Sloučenina pro kationizaci polymerních materiálů a způsob jejich přípravy

1

Vynález se týká sloučenin obecného vzorce I



kde

k je číslo 1 nebo 2,

n je číslo 1, 2 nebo 3,

X je aniont silné organické nebo anorganické kyseliny,

Y je skupina $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ nebo $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$
 $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{Cl} \quad \text{OH} \end{array}$

vázané na dusíkových atomech cyklické skupiny M,

M je pěti- nebo šestičlenný cyklus se dvěma atomy dusíku, odvozený od pyridazinu, pyrimidinu, pyrazinu, piperazinu, pyrazolu, pyrazolinu, pyrazolidinu nebo imidazolu, kde jednotlivé atomy vodíku mohou být substituovány alkyly nebo hydroxyalkyly s počtem uhlíků 1 až 4.

Reaktivní kvarterní amoniové soli, odvozené od terciálních aminů a epichlórhydrinu, našly uplatnění v technologii zušlechťování celulóзовých textilních materiálů, v technologii výroby papíru i při přípravě nerozpustných škrobů. Jde o sloučeniny typu:



kde

Y je skupina $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{array}$ nebo $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$

R_1 , R_2 a R_3 jsou alkyly.

Průmyslové uplatnění našly zatím trimetylamoniové sloučeniny tohoto typu. Některé ekologické problémy, především nepříjemný zápach, brání širšímu využití.

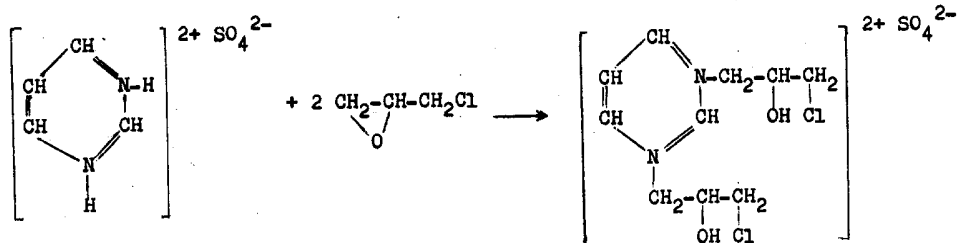
Proto byly nově chráněny sloučeniny, kde je jeden z metylů nahrazen benzylem, cena těchto přípravků je však proti předchozím vyšší.

Sloučeniny podle vynálezu jsou charakterizovány vyšším účinkem než sloučeniny obecného vzorce (II), přičemž nemají žádné nedostatky z ekologického hlediska.

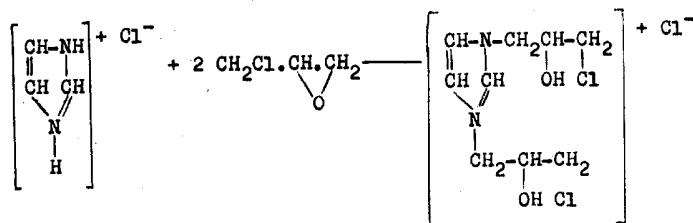
Zavedením dvou reaktivních skupin Y se výrazně zvyšuje využití přípravků a umožňuje je využít i pro některé další technologie, které jsou jednofunkčními přípravky nerealizovatelné. Jde hlavně o síťování celulózy, zlepšující její užité vlastnosti z hlediska mačkovatelnosti a zotavení po zmačkání a možnost vázat na celulózový substrát i jiná než aniontová barviva.

Sloučeniny obecného vzorce (I) se skupinou $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$ lze vyrobit z vodných roztoků

solí heterocyklických sloučenin z tabulky 1 působením epichlórhydrinu



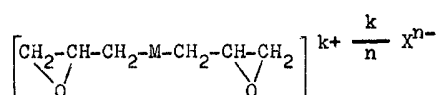
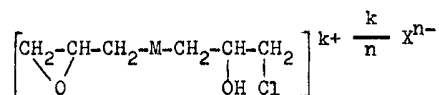
Sloučeniny s pětičlenným kruhem lze vyrobit například z imidazolu ve vodném prostředí podle schématu:



Sloučeniny obecného vzorce (I) se skupinou $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ lze nejvýhodněji připravit působením alkalických hydroxidů na sloučeniny obecného vzorce (I) se skupinou $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$.



Molárním poměrem reagujících komponent vznikají sloučeniny obecných vzorců



kde význam symbolu M, k, X, n je stejný jako u obecného vzorce (I).

Praktické možnosti výroby sloučenin podle vynálezu jsou uvedeny v příkladech.

Příklad 1

Do smaltovaného duplikátoru obsahu 100 l, který je opatřen zpětným chladičem a míchadlem se předloží 203 kg kyseliny chlorovodíkové 36 %. Za stálého chlazení se postupně přidává 80 kg pyrimidinu tak, aby teplota nepřekročila 70 °C. Po přidání pyrimidinu se teplota roztoku upraví na 40 °C a při této teplotě se začne postupně dávkovat 184 kg epichlórhydrinu. Chlazením se teplota reagující směsi udržuje v rozmezí 40 až 55 °C. Po přidání celého množství epichlórhydrinu se zastaví chlazení a teplota reakční směsi vystoupí až na 80 až 85 °C. Reakce pak doběhne a po 30 minutách od dosažení maximální teploty se reakční směs ochladí na 25 až 30 °C. Reakcí vznikl vodný roztok obsahující 70 % 1,3-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)pyrimidindilyliumchloridu. Teoretický výtěžek 72,3 %.

Množství účinné látky se stanoví argenometricky z rozdílu stanovení celkového chlóru (po alkalické hydrolýze) a chloridového iontu.

Příklad 2

Do skleněné tříhrdlé baňky se zpětným chladičem, míchadlem a teploměrem se předloží 196 g 50% kyseliny sírové. Potom se postupně přidává 82 g 1-metylimidazolu. Teplota reakční směsi se upraví na 80 °C a při této teplotě se začne dávkovat 184 g epichlórhydrinu. Rychlost nátok epichlórhydrinu se volí tak, aby se teplota udržela v rozmezí 80 až 90 °C. Po přidání celého množství epichlórhydrinu se nechá směs 60 minut doreagovat. Reakční směs se ochladí na teplotu 20 °C a při této teplotě se postupně přidává 160 g 50% NaOH. V průběhu reakce nesmí teplota překročit 25 °C. Po přidání celého množství roztoku NaOH se ponechá směs za stálého chlazení doreagovat ještě 30 minut. Pokud se po ukončení chlazení teplota reakční směsi samovolně nezvyšuje, je reakce ukončena. Množství účinné látky 1,3-bis(2,3-epoxypropyl)-1-metyl-imidazolindilyliumchloridu se stanoví titrací roztokem kyseliny chlorovodíkové. Obsah účinné látky je v daném případě 67,2 %. Teoretický výtěžek 71,1 %.

P ř í k l a d 3

Ve skleněné baňce podle příkladu 2 se rozpustí ve 120 g 50% kyseliny octové 80 g pyrazinu. Teplota roztoku se upraví chlazením na 25 °C. Při této teplotě se začne pozvolna dávkovat 184 g epichlórhydrinu. Teplota reakční směsi začne samovolně stoupat. Regulací nátoku epichlórhydrinu a chlazením se udržuje teplota v rozmezí 25 až 30 °C. Po přidání celého množství epichlórhydrinu se přeruší chlazení a teplota samovolně stoupne až na 65 °C. Směs se ponechá ještě 60 minut při této teplotě reagovat. Tím je reakce dokončena. Reakční směs obsahuje 72,3 % 1,3-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)pyrazindyliumacetátu. Teoretický výtěžek je 76,1 %.

P ř í k l a d 4

V laboratorní aparatuře podle příkladu 2 se ve 203 g kyseliny chlorovodíkové 36% rozpustí 116 g 1,4-dimetylpiperazinu. Chlazením se teplota upraví na 30 °C a během 2 hodin se postupně přidává za stálého chlazení 184 g epichlórhydrinu tak, aby se teplota reakční směsi udržovala mezi 30 až 40 °C. Po přidání celého množství epichlórhydrinu se přeruší chlazení a teplota reakční směsi samovolně vystoupí až na 80 °C. Jakmile začne teplota směsi klesat, je reakce ukončena. Teoretický výtěžek 1,4-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)-1,4-dimetylpiperazindyliumchloridu je 73,9 %, skutečně nalezeno 71,1 %.

P ř í k l a d 5

Ve skleněné aparatuře podle příkladu 2 se ve 203 g kyseliny chlorovodíkové rozpustí 80 g pyridazinu. Při teplotě 30 °C se začne postupně přidávat 184 g epichlórhydrinu. Teplota směsi se udržuje chlazením v rozmezí 35 až 45 °C. Po přidání celého množství epichlórhydrinu (2 h) se zastaví chlazení a teplota tak samovolně vystoupí na 85 °C. Při této teplotě se ponechá směs doreagovat ještě 30 minut. Teoretický výtěžek 1,2-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)pyridazindyliumchloridu je 72,3 %. Skutečně nalezeno 65,7 %.

P ř í k l a d 6

Ve skleněné laboratorní aparatuře podle příkladu 2 se rozpustí v 98 g 50% kyseliny sírové 68 g pyrazolu. Teplota směsi se upraví na 80 °C a během 2 hodin se postupně přidává 184 g epichlórhydrinu. Reakční teplota se udržuje chlazením v rozmezí 80 až 90 °C. Po přidání celého množství se reakční směs ponechá doreagovat při 90 °C ještě 30 minut. Teoretický výtěžek 1,2-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)pyrazoliniumsulfátu je 86,3 %. Skutečně zjištěno 79,2 %.

P ř í k l a d 7

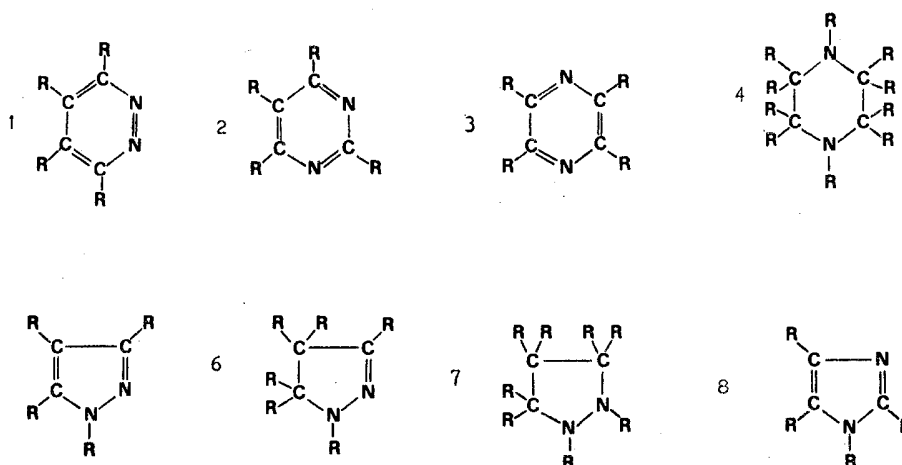
Podle postupu popsaného v příkladě 6 a se stejným množstvím ostatních chemikálií se místo pyrazolu použije 70 g pyrazolinu. Teoretický výtěžek 1,2-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)pyrazoliniumsulfátu je 86,1 %. Nalezeno 78,8 %.

P ř í k l a d 8

V aparatuře podle příkladu 2 se ve 240 g kyseliny octové 50% rozpustí 100 g 1,2-dimetylpiperazolidinu. Při teplotě 50 °C se postupně přidává během 2 hodin 184 g epichlórhydrinu. Po přidání celého množství epichlórhydrinu se směs ponechá ještě 30 minut doreagovat při teplotě 60 °C. Teoretický výtěžek 1,2-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)pyrazolidindyliumacetátu je 76,8 %. Nalezeno 69,2 %.

Příklady sloučenin podle vynálezu jsou uvedeny v tabulce I a II.

T a b u l k a I



R je atom vodíku nebo alkyl s počtem uhlíků 1 až 4.

T a b u l k a II

Příklady sloučenin podle vynálezu:

1,2-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)pyridazindyliumsulfát,
 1,2-bis(2,3-epoxypropyl)pyridazindyliumchlorid,
 1,3-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)pyrimidindyliumsulfát,
 1,3-bis(2,3-epoxypropyl)pyrimidindyliumchlorid,
 1,4-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)pyrazindyliumchlorid,
 1,4-bis(2,3-epoxypropyl)pyrazindyliumsulfát,
 1,4-dimetyl-1,4-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)piperazindyliumsulfát,
 1,2-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)pyrazoliniumchlorid,
 1,2-bis(2,3-epoxypropyl)pyrazoliniumsulfát,
 1,3-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)imidazoliniumacetát,
 1,3-bis(2,3-epoxypropyl)imidazoliniumsulfát,
 1,2-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)-1-metylpirazolidiniumchlorid,
 1,2-bis(3-chlór-2-hydroxypropyl)-1,2-dimetylpirazolidindyliumsulfát.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Sloučenina ke kationizaci polymerních materiálů obecného vzorce (I)



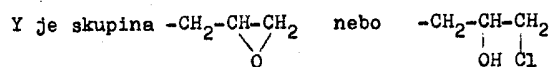
kde

k je celé číslo 1 nebo 2,

n je celé číslo 1, 2 nebo 3,

X je aniont silné anorganické nebo organické kyseliny,

M je pětičlenný nebo šestičlenný cyklus se dvěma atomy dusíku, odvozený od pyrazinu, piperazinu, pyridazinu, pyrimidinu, pyrazolu, pyrazolinu, pyrazolidinu a imidazolu, kde jednotlivé atomy vodíku mohou být substituovány alkyly nebo hydroxyalkyly s počtem uhlíků 1 až 4,



vázané na dusíkovém atomu skupiny M.

2. Způsob přípravy sloučenin obecného vzorce (I), kde Y je skupina $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}$

a ostatní symboly mají v bodu 1 uvedený význam, vyznačený tím, že se epichlórhydrinem působí na vodné roztoky solí silných anorganických nebo organických kyselin a pyridazinu, pyrazinu, pyrimidinu, piperazinu, pyrazolu, pyrazolinu, pyrazolidinu nebo imidazolu, případně na jejich alkylderiváty nebo hydroxyalkylderiváty, kde alkyl nebo hydroxyalkyl má nejvýše 4 uhlíky.

3. Způsob podle bodu 1 pro přípravu sloučenin obecného vzorce (I), kde Y je skupina $-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$, vyznačený tím, že se působí alkaliemi na sloučeniny obecného vzorce (I),

kde Y je skupina $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}$.