

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

65994

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 22h²,1/10

Zgłoszono: 26.X.1967 (P 123 251)

Pierwszeństwo: 27.X.1966 Szwajcaria

MKP C09g 1/10

Opublikowano: 30.XII.1972

UKD

Właściciel patentu: J. R. Geigy, A. G., Bazylea (Szwajcaria)

Środek do uszlachetniania powierzchni

1

Wynalazek dotyczy środków do uszlachetniania powierzchni zawierających woskopodobne pochodne triazyny.

Pod pojęciem „środków do uszlachetniania powierzchni” należy rozumieć środki, które mogą znaleźć zastosowanie do ochrony i do uszlachetniania powierzchni wszelkiego rodzaju, jak na przykład obróbki powierzchni z nieorganicznych materiałów, na przykład z kamienia, kamionki, metalu itd. jak i z organicznych materiałów: z drewna, skóry, tworzyw sztucznych, tkanin i papieru.

Z kanadyjskiego opisu patentowego nr 677 967 (własność zgłaszającego) znane są związki guanidynotriazynowe, nadające się do stosowania jako substancje czynne środków chwastobójczych i bakteriobójczych, które mogą być również wykorzystane w celu utrwalania włókna tkaninowego. Natomiast te znane triazyny nie są odpowiednie do stosowania, w przypadku chronienia względnie konserwacji przed zużyciem mechanicznym lub korozją, lub do uzyskiwania połysku lub do podwyższenia odporności ślizgowej, powierzchni wyżej wspomnianego rodzaju.

Wbrew temu stwierdzono, że 2-guanidyno-4,6-bis-amino-s-triazyny o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 oznaczają niezależnie od siebie grupę aminową podstawioną jednemu albo dwoma rodnikami alifatycznymi albo związaną poprzez atom azotu w pierścieniu nie podstawioną albo podstawioną nasyconą, 4—7-członową

2

zawierającą azot, grupę heterocykliczną, która może posiadać dalsze heteroatomy oraz pochodne tychże związków zawierające grupy soli posiadają własności woskopodobne i stąd są odpowiednie zwłaszcza jako składniki środków chroniących, konserwujących i nadających połysk powierzchniom wyżej podanego rodzaju, przy czym w porównaniu z dotychczas znanymi związkami, w których cząsteczce nie występuje grupa guanidynowa, wykazują lepszą zdolność emulgowania.

Alifatycznymi podstawnikami grupy aminowej R_1 , R_2 , R_3 albo R_4 są rodniki alifatyczne o otwartym łańcuchu, rodniki cykliczne lub rodniki alifatyczne o łańcuchu otwartym podstawione heterocyklicznie. Jako alifatyczne podstawniki o otwartym łańcuchu, których cząsteczka powinna zawierać co najmniej 10—22 atomów węgla rozumie się rodniki alkilowe i alkenylowe o łańcuchu prostym albo rozgałęzionym zawierające 1—22 atomów węgla.

Korzystne jest, jeśli alifatyczny podstawnik o łańcuchu otwartym I-rzędowej grupy aminowej zawiera 6—22, zwłaszcza 10—22 atomów węgla w cząsteczce, natomiast w przypadku dwóch rodników o otwartym łańcuchu II-rzędowej grupy aminowej korzystne jest jeśli jeden podstawnik stanowi rodnik alkilowy albo alkenylowy o 1—6 atomach węgla, a drugi taki rodnik o 6—22 atomach węgla w cząsteczce. Te rodniki alkilowe i alkenylowe mogą być niepodstawione albo też podstawione jedno- lub wielokrotnie grupami HO-, HOOC-, NaOOC-,

KOOC-, dwualkiloaminową lub trójalkiloaminową. Jako rodniki alifatyczne podstawione heterocyklicznie grupy aminowej wchodzi w rachubę korzystnie rodniki alkilowe lub alkenylowe, które są podstawione rodnikiem morfolinowym. Jako nienasycone grupy heterocykliczne zawierające azot związane poprzez atom azotu w pierścieniu wchodzi w rachubę korzystnie 5—7 członowe układy pierścieniowe, które jako człony pierścienia oprócz azotu mogą zawierać jeszcze inne heteroatomy, jak tlen i siarkę, na przykład pirolidyna, piperidyna, piperazyna, 1-alkilopiperazyna, morfolina, tiomorfolina jak i sześciowodorozazepiny oraz sześciowodorodwiazepiny. Te grupy heterocykliczne mogą być niepodstawione lub podstawione jedno- albo wielokrotnie, na przykład rodnikami alkilowymi i chlorowcoalkilowymi.

2-guanidyno-4,6-bis-amino-s-triazyny zawarte w środkach do uszlachetniania powierzchni według wynalazku można wytworzyć sposobem podanym w opisie patentowym Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1 161 905, mianowicie przez wymianę 4 chlorowcoatomów tetrameru chlorowcocyjanu na odpowiadające rodniki I-rzędowych albo II-rzędowych amin względnie heterocyklicznych zasad o co najmniej jednej grupie NH jako członie pierścienia w obecności środka wiążącego kwasy oraz rozpuszczalnika.

2-guanidyno-4,6-bis-amino-s-triazyny o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku mają charakterystyczne temperatury topnienia i właściwości wskopopodobne dlatego też mogą być stosowane zamiast wosków naturalnych albo syntetycznych, albo też łącznie z nimi można je stosować do obróbki i uszlachetniania powierzchni. Mają one charakterystyczne właściwości naturalnych wosków, jak rozpuszczalność w rozpuszczalnikach tłuszczów, mieszalność z naturalnymi i syntetycznymi woskami oraz można przygotowywać z nich subtelne emulsje przez dodatek odpowiednich emulgatorów w wodzie. Emulsje takie dają powłoki, które są odporne na chemikalia, w szczególności dobrze na działanie alkaliów. Ich przydatność jako wosków jest praktycznie równoważnościowa przydatności wosków na podstawie estrów kwasu montanowego. Sole związków o wzorze przedstawionym na rysunku zawierające grupy soli wykazują podobne właściwości i mogą być wytworzone na przykład sposobem podanym w belgijskim opisie patentowym 620 374. Do ochrony powierzchni takich jak skóra, drewno, metal oraz do zmiękczenia tkanin nadają się zwłaszcza dobrze na przykład następujące 2-guanidyno-s-triazyny:

2-(1',3'-dwuizopropylloguanidyno)-4-izopropylamino-6-(N-metylo-N-n-oktadecyloamino)-s-triazyna o temperaturze topnienia 46—48°C;

jodek 2-(1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-oktadecyloamino-6-(3"-trójmetyloamino-n-propyloamino)-s-triazyny o temperaturze topnienia 88—92°C;

2-(1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-oktadecyloamino-6-[bis-(2"-hydroksyetylo)-amino]-s-triazyna o temperaturze topnienia 68—70°C;

2-(1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-oktadecyloamino-6-(3"-N',N'-dwumetyloamino-N-n-propylo-

amino)-s-triazyna o temperaturze topnienia 77—79°C;

2-(1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-oktadecyloamino-6-morfolino-s-triazyna o temperaturze topnienia 73—76°C;

2-(1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-oktadecyloamino-6-(4"-metylopiperazyno)-s-triazyna o temperaturze topnienia 66—69°C;

2-(1',3'-dwumetylo-1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-(N-metylo-N-n-oktadecyloamino)-6-[bis-(2"-hydroksyetylo)-amino]-s-triazyna o temperaturze topnienia 62—64°C;

2-(1',3'-dwumetylo-1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-(N-metylo-N-n-oktadecyloamino)-6-(3"-N',N'-dwumetyloamino-N-n-propyloamino)-s-triazyna o temperaturze topnienia 48—52°C;

Sól sodowa 2-(1',3'-dwumetylo-1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-(N-metylo-N-n-oktadecyloamino)-6-(karboksydecyloamino)-s-triazyny o temperaturze topnienia 60—62°C;

2-(1',3'-dwumetylo-1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-(N-metylo-N-n-oktadecyloamino)-6-morfolino-s-triazyna o temperaturze topnienia 44—48°C;

2-(1',3'-dwumetylo-1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-(N-metylo-N-n-oktadecyloamino)-6-(4"-metylopiperazyno)-s-triazyna o temperaturze topnienia 48—52°C;

2-(1',3'-dwuallilloguanidyno)-4,6-bis-n-oktadecyloamino-s-triazyna o temperaturze topnienia 64—66°C;

2-(1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-dokozyloamino-6-(4"-metylopiperazyno)-s-triazyna o temperaturze topnienia 77—80°C;

2-(1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-oktadecyloamino-6-(3"-morfolinopropylamino)-s-triazyna o temperaturze topnienia 70—72°C.

Zgodnie z wynalazkiem środki do uszlachetniania powierzchni otrzymuje się, jeżeli 2-guanidyno-4,6-bis-amino-s-triazynę o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku albo kilka substancji o takim wzorze miesza się z materiałami powszechnie używanymi nadającymi się do obróbki powierzchni. Takimi materiałami są na przykład następujące: naturalne i syntetyczne woski, żywice syntetyczne, silikony, które polepszają właściwości fizyczne jak również rozpuszczalniki, dalej nieorganiczne i organiczne napełniacze, na przykład krzemiany, zmielone tworzywa sztuczne, anionowe, kationowe albo niejonowe dyspergatory, środki oczyszczające, jak na przykład naturalne albo syntetyczne mydła, substancje powierzchniowo czynne, pigmenty, środki do polepszenia odporności na działanie światła, stabilizatory wszelkiego rodzaju jak inhibitory korozji, substancje zapachowe, barwniki, substancje biologicznie czynne albo środki zawierające takie substancje, środki bakteriobójcze itd.

Zgodnie z wynalazkiem środki do uszlachetniania powierzchni przygotowuje się i stosuje w postaci aerozoli, roztworów, emulsji, półstałych i stałych past. Środki mogą więc służyć do ochrony i do uszlachetniania, (na przykład jako woski dające połysk) powierzchni wszelkiego rodzaju pod czym należy rozumieć także obróbkę papieru, na przykład wytwarzanie kalki przebitkowej.

Środki według wynalazku dają się dobrze emulgować a traktowanemu nimi podłożu oraz innym

powierzchniom poprzednio wspomnianych rodzajów nadają wysoki połysk i niskie tarcie ślizgowe.

W przytoczonych przykładach opisano wytwarzanie i skład środków do uszlachetniania powierzchni zgodnie z wynalazkiem. O ile nie zaznaczono inaczej „części” oznaczają części wagowe, natomiast temperatury wyrażone są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. a) 2-(1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-oktadecyloamino-6-(3"-morfolinopropylamino)-s-triazyna 4,95 części

Wosk z ropy naftowej (temperatura topnienia 86—88°C; liczba kwasowa: 13—16; liczba zmydlenia 45—55; przenikanie: 4—6 przy 100 g/25°/sek) 4,05 części

Produkt kondensacji alkoholu oleilowego z tlenkiem etylenu (w stosunku molowym około 1 : 5) jako emulgator 0,63 części

Oleina 0,54 części

Aminometylopropanol 0,54 części

Woda 77,89 części

b) Żywica fenolowoformaldehydowa modyfikowana kalafonią 1,20 części

Amoniak stężony 0,40 części

Woda 8,40 części

c) Jodek trójmetylo-(γ-perfluorooktyloamidopropylene)-amoniowy jako środek zwilżający 0,02 części

Fosforan trójbutoksyetylowy 0,40 części

Woda 0,98 części

Składniki mieszaniny a) z wyjątkiem wody stapia się w temperaturze 150°C, stopioną jednorodną masę ochładza się do temperatury 100—110°C i silnie mieszając dodaje powoli podaną ilość gotującej wody. Powstałą emulsję ochładza się do temperatury pokojowej i mieszając dodaje kolejno mieszaninę b) i c).

Wytworzony wosk emulsyjny nadaje się doskonale do pielęgnacji nowoczesnych podłóg, przy czym wartość stopnia połysku otrzymanego na płycie z polichlorku winylu wynosi 29,0, natomiast wytworzona emulsja według przykładu I, w której wosk według wynalazku zastąpiono woskiem Karnauba wykazuje wartość stopnia połysku tylko 16,0. Oprócz tego, zabezpieczenie poślizgu przy użyciu emulsji woskowej wytworzonej według przykładu I do pielęgnacji podłogi jest znacznie większe, niż przy użyciu takiej emulsji, która zawierała wosk Karnauba.

Przykład II. a) 2-(1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-oktadecyloamino-6-(4"-metylopiperazyno)-s-triazyna 4,250 części

Wosk typu estru kwasu montanowego (temperatura topnienia 80—83°C; liczba kwasowa: 20—30; liczba zmydlenia: 135—150) 4,250 części

Wosk z ropy naftowej (temperatura topnienia: 86—88°C; liczba kwasowa: 13—16; liczba zmydlenia: 45—55; penetracja: 4—6 przy 100 g/25°/5 sek) 4,250 części

Oleina 0,850 części

Produkt kondensacji alkoholu z tlenkiem etylenu (w stosunku molowym około 1 : 5) jako emulgator 0,765 części

Aminometylopropanol 0,680 części

Woda 69,955 części

b) Żywica fenolowoformaldehydowa modyfikowana kalafonią 2,250 części

Amoniak stężony 0,675 części

Woda 12,075 części

Składniki mieszaniny a) z wyjątkiem wody stapia się w temperaturze 150°C, stopioną jednorodną masę ochładza się do temperatury 100—110°C i mieszając dodaje powoli podaną ilość gotującej wody. Powstałą emulsję ochładza się do temperatury pokojowej i mieszając dodaje mieszaninę b).

Wytworzony wosk emulsyjny nadaje się znakomicie do pielęgnacji nowoczesnych podłóg, przy czym otrzymuje się powłokę samopołyskową dającą się następnie polerować. Otrzymana powłoka na płycie z polichlorku winylu przemyta wilgotną szmatką wykazuje wzrastającą wartość stopnia połysku wynoszącą od 45,0 do 51,0, natomiast w przypadku emulsji wytworzonej według przykładu II, w której wosk według wynalazku zastąpiono woskiem Karnauba, wartość stopnia połysku wzrosła przez przemycie od 45,0 do 47,0.

Przykład III. a) 2-(1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-n-oktadecyloamino-6-(3"-N',N'-dwumetyloamino-N-n-propyloamino)-s-triazyna 2,24 części

Wosk Karnauba 1,68 części

Wosk typu estru kwasu montanowego (temperatura topnienia: 80—83°C, liczba kwasowa: 20—30; liczba zmydlenia: 135—150) 1,68 części

Produkt kondensacji alkoholu oleilowego z tlenkiem etylenu w stosunku molowym około 1 : 5 jako emulgator 0,44 części

Oleina 0,40 części

Aminoetylopropanol 0,40 części

Woda 33,16 części

b) Emulsja polistyrenu o zawartości 36% polimeru 16,70 części

Produkt kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu (w stosunku molowym 1 : 5) jako środek zwilżający 0,10 części

Woda 23,20 części

c) Rozpuszczalny w środowisku alkalicznym żywiczian pentaerytrylu jako żywica poliestrowa 3,00 części

Amoniak stężony 1,00 części

Woda 16,00 części

Składniki mieszaniny a) z wyjątkiem wody stapia się w temperaturze 150°C, stopioną jednorodną masę ochładza się do temperatury 100—110°C i silnie mieszając dodaje powoli wyżej wspomnianą ilość gotującej wody. Powstałą emulsję ochładza się do temperatury pokojowej i mieszając dodaje kolejno mieszaninę b) i c). Wytworzona emulsja polimeru i wosku nadaje się znakomicie do pielęgnowania nowoczesnych podłóg, przy czym otrzymuje się powłokę samopołyskową, której stopień połysku wzrasta przez polerowanie do wartości 42,0.

Przykład IV. (Zmiękczac tkanin) 2-(1',3'-dwumetylo-1',3'-dwu-n-oktadecyloguanidyno)-4-(N-metylo-N-n-oktadecyloamino)-6-(3"-N',N'-dwumetyloamino-N-n-propyloamino)-s-triazyna 5,0 części

Kwas octowy lodowaty 95,0 części
Składnik triazyny lekko ogrzany rozpuszcza się w kwasie octowym lodowatym, przy czym powstaje roztwór klarowny.

Roztwór ten nadaje się znakomicie do zmiękczenia tkanin, szczególnie do ścierek bawełnianych stwardniałych przez powtórne pranie. Przeznaczoną do obróbki bieliznę umieszcza się na kilka minut w kąpeli zawierającej 1—2 g wyżej wymienionego roztworu na każdy litr wody. Po obróbce w tej kąpeli bieliznę wyżyma się, zwłaszcza swobodnie do wyschnięcia, przy czym nawet silnie stwardniałe i szorstkie bawełniane ścierki do froterowania znowu stają się miękkie i włochate w dotyku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do uszlachetniania powierzchni, zawierający woski naturalne i syntetyczne, żywice syntetyczne, rozpuszczalniki, napelniacze, dyspergatory, środki powierzchniowo czynne, barwniki, środki

stabilizujące, bakteriobójcze oraz woskopodobne pochodne triazyny, **znamienny tym**, że jako pochodną triazyny zawiera co najmniej jedną 2-guanidyno-4,6-bis-amino-s-triazynę o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym symbole R_1 , R_2 , R_3 i R_4 niezależnie od siebie oznaczają grupę aminową podstawioną jednym lub dwoma rodnikami alifatycznymi, albo związaną poprzez atom azotu w pierścieniu niepodstawioną lub podstawioną, nasyconą, 4—7-członową zawierającą azot grupę heterocykliczną, która może posiadać dalsze heteroatomy, albo jej sole z metalem i amonowe, sole addycyjne z kwasami organicznymi i nieorganicznymi oraz czwartorzędowe sole amoniowe.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera co najmniej jedną woskopodobną 2-guanidyno-4,6-bis-amino-s-triazynę o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym co najmniej jeden z symboli R_1 , R_2 , R_3 albo R_4 oznacza grupę aminową podstawioną rodnikiem alifatycznym o łańcuchu otwartym zawierającą 10—22 atomów węgla.

