



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.03.75 (P. 178769)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.09.76

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1978

MKP C07c 125/06
C11d 1/50

Int. Cl.²
C07C 125/06
C11D 1/50

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Tadeusz Lesiak, Jolanta Iwaszkiewicz-Nowak

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń (Polska)

Sposób wytwarzania nowych powierzchniowoczynnych toluilen-2,4-dwuuretanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych powierzchniowoczynnych toluilen-2,4-dwuuretanów o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ oznacza rodnik alkilowy o 6—12 atomach węgla lub resztę węglowodoru terpenowego, zaś R² resztę cukru prostego lub oligosacharydu. Dwuuretany te stanowią obszerną grupę niejonogennych związków powierzchniowoczynnych, wykazujących silny efekt pianotwórczy już przy bardzo małych stężeniach.

Wśród połączeń tego typu, znane są dotychczas jedynie estry kwasu karbaminowego niektórych alifatycznych polioli oraz cukrów, posiadające wyłącznie strukturę N-podstawionych monouretanów. Sposoby ich otrzymywania znane są z opisów patentowych NRD nr 22.206 i nr 42.887 oraz opisu patentowego RFN nr 1.518.696. Sposób otrzymywania pianotwórczych N-alkilouretanów samej tylko sacharozy podaje oryginalna praca japońska Technology Reports of the Osaka University 8, 487 (1958), zaś metody syntezy monouretanów innych sacharydów publikacje niemieckie (Fette, Seifen, Anstrichmittel, 60, 819 (1958); 64 1093 (1962); J. prakt. Chem., 11, 108, 115, 197, 203, 210, 215, 265, (1960); 12, 102 (1960); 13, 90 (1961); 15, 303, 308 (1962).

Istotny mankament wszystkich znanych uretanowych detergentów stanowi jednak ich niewielka aktywność powierzchniowa oraz wysoka cena, spowodowana trudną dostępnością niezbędnych do ich

2

syntezy wyższych monoizocyjanianów alifatycznych. Izocyjaniany te, są ponadto znacznie mniej reaktywne niż ich odpowiedniki szeregu aromatycznego i dlatego ich reakcja z polihydroksy-związkami zachodzi wolno i z niską wydajnością.

Celem wynalazku jest usunięcie tych niedogodności, a zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania dla osiągnięcia tego celu, jest wytworzenie uretanowych detergentów nowego typu w oparciu o masowo produkowany przez przemysł światowy, tani i wysoce reaktywny toluilen-2,4-dwuizocyjanian.

Sposobem według wynalazku nowe detergenty, posiadające strukturę asymetrycznych dwuuretanów o wzorze 1, w którym R¹ oznacza rodnik alkilowy o 6—12 atomach węgla lub resztę węglowodoru terpenowego, zaś R² oznacza resztę cukru prostego lub oligosacharydu, wytwarza się w dwóch oddzielnych etapach. W pierwszym z nich, toluilen-2,4-dwuizocyjanian, traktuje się alkoholem alifatycznym o łańcuchu złożonym z 6—12 atomów węgla, względnie alkoholem terpenowym w stosunku molowym 1:1 i powstaje 3-izocyjaniano-4-metylofenylokarbaminian o wzorze 2, w którym R¹ posiada wyżej podane znaczenie, krystalizuje się z intertnego rozpuszczalnika.

W etapie drugim, otrzymany karbaminian o wzorze 2, rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie i traktuje nim roztwór dowolnego cukru prostego lub oligosacharydu w tym samym rozpusz-

czalniku. W celu zwiększenia wydajności tej reakcji, prowadzi się ją z 3-krotnym nadmiarem dowolnego cukru prostego lub oligosacharydu i w obecności niewielkich ilości trójetyloaminy jako katalizatora.

Dwuuretanowe detergenty wytworzone sposobem według wynalazku wykazują dużą aktywność powierzchniową już przy bardzo małych stężeniach i nawet w zimnej wodzie tworzą łatwo pianę, trwałą w ciągu kilkunastu godzin. Aktywność ta jest szczególnie wysoka w przypadku związków wyrażonych wzorem 1, w którym R^1 oznacza resztę węglowodoru terpenowego. Funkcję rodnika R^2 we wzorze 1 pełnić mogą reszty zarówno cukrów prostych jak i oligosacharydów, jednakże ze względów ekonomicznych najbardziej korzystne są takie układy, w których rodnik ten jest resztą sacharozy.

Toluileno-2,4-dwuuretany o wzorze 1, w którym R^1 oznacza resztę węglowodoru terpenowego, otrzymane sposobem według wynalazku, posiadają strukturę zbliżoną do naturalnych saponin i w powierzchniowej aktywności przejawiają wszystkie konsekwencje tej analogii. W przeciwieństwie do saponin, jednak, ulegają one stosunkowo łatwo hydrolizie na podatne do biodegradacji składniki, dzięki czemu w pełni odpowiadają współczesnym wymogom w zakresie ochrony naturalnego środowiska człowieka, a zwłaszcza naturalnych akwenuw wodnych.

Wszystkie wyjściowe surowce w obydwu etapach opracowanej syntezy są tanie i łatwo dostępne, w związku z czym sposób według wynalazku posiada istotne zalety natury ekonomicznej i nadaje się do wykorzystania w wielkotonażowej produkcji opisanych detergentów.

Wszystkie operacje preparatywne prowadzone sposobem według wynalazku charakteryzują się pełną reprodukowalnością, dużą prostotą wykonania oraz zadawalającą wydajnością. Nie wymagają one przy tym stosowania kosztownej aparatury oraz trudnych do uzyskania parametrów reakcji.

Sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu objaśniają bliżej następujące przykłady.

Przykład I. W niewielkiej kolbie umieszcza się 17,4 g (około 0,1 mola) toluileno-2,4-dwuzocyjanianu i energicznie mieszając dodaje się po kropli 13,0 g (około 0,1 mola) oktanolu-1. Mieszaninę reakcyjną odstawia się do lodówki na 24 godziny, po czym powstały 3-izocyjanato-4-metylofenylokarbaminian oktylu krystalizuje się z suchego benzenu, eteru naftowego lub acetonu. Z kolei 15,2 g (około 0,05 mola) tego preparatu rozpuszcza się w 40 ml dwumetyloformamidu i mieszając dodaje się po kropli do roztworu 51,2 g (około 0,15 mola) suchej sacharozy i 0,02 g trójetyloaminy w 150 ml dwumetyloformamidu. Przez cały czas tej operacji mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 80°C w atmosferze azotu, po czym ogrzewa całość w tej samej temperaturze jeszcze przez 10 godzin również w atmosferze azotu. Następnie odparowuje się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem do około 1/3 pierwotnej objętości i po ochłodzeniu pozostałość odstawia się na

24 godziny. Produkt reakcji ekstrahuje się wielokrotnie za pomocą niewielkich porcji gorącego butanolu i po połączeniu tych wyciągów, zateża się je silnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Całość zadaje się eterem dwuetylowym i wytrącony dwuuretan odsącza i przemywa wielokrotnie tym samym rozpuszczalnikiem. Uzyskany w ten sposób surowy preparat zawiera jeszcze śladowe ilości wyjściowego sacharydu, jednakże w pełni nadaje się już do stosowania w charakterze detergenta.

W celu całkowitego usunięcia wspomnianego zanieczyszczenia, otrzymany produkt rozpuszcza się w roztworze wodno-etanolowo-butanolowym i przepuszcza przez kolumnę wypełnioną sproszkowaną celulozą.

Otrzymuje się 2-metylo-5-karbooktyloksyaminofenylokarbaminian sacharozy o barwie białej i temperaturze mięknięcia 164–169°C, którego widmo w podczerwieni (w nujolu) wykazuje następujące charakterystyczne pasma absorpcji: 3580, 3340, 1680, 1240, 1070 cm^{-1} .

Przykład II. W kolbie, jak w przykładzie I umieszcza się 17,4 g (około 0,1 mola) toluileno-2,4-dwuzocyjanianu i energicznie mieszając wkrapla się do niego 18,6 g (około 0,1 mola) dodekanolu-1. Powstały w wyniku tej operacji surowy 3-izocyjanato-4-metylofenylokarbaminian dodecyłu krystalizuje się z suchego benzenu lub eteru naftowego. Następnie 18 g (około 0,05 mola) otrzymanego w ten sposób produktu rozpuszcza się w 50 ml dwumetyloformamidu i mieszając dodaje się go do roztworu sacharozy i trójetyloaminy jak w przykładzie I. Całość następnie ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 85°C, w ciągu 12 godzin w atmosferze azotu, po czym wyodrębnia i oczyszcza się produkt reakcji tak, jak w przykładzie I.

Otrzymuje się 2-metylo-5-karbo-dodecyloksyminylofenylokarbaminian sacharozy o barwie białej i temperaturze mięknięcia 98–100°C, którego widmo w podczerwieni (w nujolu) wykazuje następujące pasma absorpcji: 3580, 3340, 1680, 1240, 1070 cm^{-1} .

Przykład III. Zachowując warunki podane w przykładzie I, do 17,4 g (około 0,1 mola) toluileno-2,4-dwuzocyjanianu dodaje się 15,4 g (około 0,1 mola) α -terpineolu, po czym powstały produkt reakcji krystalizuje się z suchego benzenu. Następnie 16,4 g (około 0,05 mola) otrzymanego w ten sposób czystego 3-izocyjanato-4-metylofenylokarbaminianu α -terpinolu rozpuszcza się w 50 ml dwumetyloformamidu i traktuje nim roztwór sacharozy i trójetyloaminy jak w przykładzie I. Całość ogrzewa się następnie pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 80°C, w ciągu 12 godzin, w atmosferze azotu, po czym wyodrębnia się i oczyszcza produkt reakcji tak, jak w przykładzie I.

Otrzymuje się 2-metylo-5-karbo- α -terpiniloksyaminofenylokarbaminian sacharozy o barwie jasno-kremowej i temperaturze mięknięcia 130–136°C, którego widmo w podczerwieni (w nujolu) wykazuje następujące charakterystyczne pasma absorpcji: 3370, 1720, 1610, 1540, 1250, 1065 cm^{-1} .

Przykład IV. W kolbie, jak w przykładzie I, umieszcza się 17,4 g (około 0,1 mola) toluileno-2,4-

-dwuizocyjanianu i energicznie mieszając dodaje do niego po kropli 15,4 g (około 0,1 mola) borneolu rozpuszczonego w 70 ml suchego acetonu. Po odpędzeniu rozpuszczalnika surowy produkt reakcji krystalizuje się z suchego benzenu. Z kolei 16,4 g (około 0,5 mola) otrzymanego w ten sposób 3-izocyjanato-4-metylofenylokarbaminianu bornylu rozpuszcza się w 60 ml dwumetyloformamidu i dodaje się do roztworu sacharozy i trójetyloaminy jak w przykładzie I. Następnie energicznie mieszają, ogrzewa się całość pod chłodnicą zwrotną, w temperaturze około 90°C, w ciągu 16 godzin w atmosferze azotu, po czym wyodrębnia i oczyszcza się produkt reakcji tak, jak w przykładzie I.

Otrzymuje się 2-metylo-5-karbobornyluksyaminofenylokarbaminian sacharozy o barwie jasnokremowej i temperaturze mięknienia 154–159°C, którego widmo w podczerwieni (w nujolu) wykazuje następujące pasma absorpcji: 3350, 1710, 1610, 1540, 1240, 1070 cm^{-1} .

Przykład V. Postępując jak w poprzednich przykładach, do 17,4 g (około 0,1 mola) toluileno-2,4-dwuizocyjanianu dodaje się 15,4 g (około 0,1 mola) linalolu, po czym surowy produkt krystalizuje z suchego benzenu. Z kolei 16,4 g (około 0,05 mola) uzyskanego w ten sposób czystego 3-izocyjanato-4-metylofenylokarbaminianu linalilu, rozpuszcza się w 50 ml dwumetyloformamidu i mieszając dodaje się go do roztworu sacharozy i trójetyloaminy jak w przykładzie I. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 75°C w ciągu 10

godzin w atmosferze azotu, po czym wyodrębnia i oczyszcza się produkt reakcji jak w przykładzie I.

Otrzymuje się 2-metylo-5-karbolinaliluksyaminofenylokarbaminian sacharozy o barwie jasnokremowej i temperaturze mięknienia 165–169°C, którego widmo w podczerwieni (w nujolu) wykazuje następujące charakterystyczne pasma absorpcji: 3580, 3340, 1665, 1240, 1070 cm^{-1} .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych powierzchniowocząnych toluileno-2,4-dwuuretanów o ogólnym wzorze 1, w którym R^1 oznacza rodnik alkilowy o 6–12 atomach węgla lub resztę węglowodoru terpenowego, zaś R^2 resztę cukru prostego lub oligosacharydu, **znamienny tym**, że toluileno-2,4-dwuizocyjanian traktuje się alkoholem alifatycznym zawierającym 6–12 atomów węgla w łańcuchu, względnie alkoholem terpenowym w stosunku molowym 1:1, po czym wytworzony związek o ogólnym wzorze 2, w którym R^1 posiada wyżej podane znaczenie, rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie, a następnie poddaje się reakcji z roztworem cukru prostego lub oligosacharydu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R^1 posiada wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z trzykrotnym nadmiarem cukru prostego lub oligosacharydu w obecności trójetyloaminy jako katalizatora.

