



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.III.1966 (P 113 524)

Pierwszeństwo: 29.VII.1965 Szwajcaria

Opublikowano: 4.VII.1971

Kl. 12 q, 5

MKP C 07 c, 91/00

UKD

Właściciel patentu: CIBA Société Anonyme, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych amfoterycznych czwartorzędowych związków poliglikolowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych amfoterycznych czwartorzędowych związków poliglikolowych, o wzorze 1, w którym R oznacza alifatyczną resztę węglowodorową korzystnie o nierozgałęzionym łańcuchu węglowym, zawierającą 12—24 atomów węgla, X oznacza resztę co najmniej dwuzasadowego, organicznego lub nieorganicznego kwasu tlenowego otrzymaną przez odłączenie grupy OH stosowaną korzystnie w postaci soli metalu alkalicznego, soli amoniowej lub aminowej, A i Q wywodzą się od związku czwartorzędującego AQ, w którym A oznacza chlorowec, a Q oznacza resztę środka czwartorzędującego zwłaszcza chloroacetamidu, etylenochlorohydryny, etylenobromohydryny, epichlorohydryny lub epibromohydryny i mają takie znaczenie, jak w związku czwartorzędującym, symbol a oznacza liczbę 0 lub 1, przy czym co najmniej jeden z symboli a oznacza wartość liczbową 1, z tym że symbole A i Q mają zawsze jednakową wartość liczbową a, zaś m oznacza liczbę 0 lub 1, n oznacza wartość liczbową 2 lub 3, s oznacza liczbę całkowitą o wartości co najmniej 1 lub najwyższej 2+m, zaś p, q i r oznaczają liczby całkowite z tym, że suma wartości (p+q+r) wynosi 4—12, korzystnie 6—9.

Sposobem według wynalazku związek o wzorze 1, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się ze związku o ogólnym wzorze 2, w którym R, n, m, p, q i r

2

mają wyżej podane znaczenie, przez poddanie go w dowolnej kolejności czwartorzędowaniu związkiem halogenoorganicznym i estryfikacji kwaśnym estrem co najmniej dwuzasadowego organicznego lub nieorganicznego kwasu tlenowego, przy czym zostaje do zestryfikowania co najmniej jedna z grup o $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, zawartych w związku o wzorze 2. W procesie tym stosuje się środowisko zasadowe tak, aby kwaśny ester co najmniej dwuzasadowego kwasu występował w postaci soli metalu alkalicznego, soli amoniowej lub aminowej.

Jako produkty wyjściowe do wytwarzania nowych związków sposobem według wynalazku zawierających zarówno kwaśne grupy estrowe, jak i czwartorzędowe grupy aminowe, można stosować odpowiednie pochodne związków poliglikolowych, a zwłaszcza zasadowe estry poliglikolowe o wzorze 3, w którym R oznacza korzystnie nierozgałęziony alifatyczny łańcuch węglowy o 12—24 korzystnie 16—20 atomach węgla, zaś p i q oznaczają liczby całkowite, przy czym suma p+q odpowiada wartości 4—12, korzystnie 6—9.

Jako związki o wzorze 3 stosuje się np. produkt otrzymany w reakcji 1M dodecyloaminy z około 6M tlenku etylenu, lub produkt reakcji 1M oleiloaminy z 6, 8 lub 12M tlenku etylenu, jak i produkt reakcji 1M palmitylo-, stearylo-, arachydylo- lub behenyloaminy z 4, 8 lub 12M tlenku etylenu, względnie produkt reakcji 1M mieszaniny wymienionych wyżej amin z 4—12M tlenku etylenu.

Szczególnie odpowiednimi substratami dla otrzymania związku o wzorze 1 są związki poliglikolowe o wzorze 4, w którym R oznacza resztę węglowodoru alifatycznego o nierozgałęzionym łańcuchu węglowym, zawierającą 12—24 korzystnie 16—18 atomów węgla, n oznacza liczby 2 lub 3, zaś p, q i r oznaczają liczby całkowite z tym, że suma $p+q+r$ odpowiada wartości 4—12 korzystnie 6—9.

Jako związki o wzorze 4 stosuje się np. produkt reakcji 1M monoalkilopropylenodwuaminy, zawierającej resztę alkilową kwasów tłuszczowych z 10-ju, z 8 M tlenku etylenu, lub produkt reakcji 1M monoalkilopropylenodwuaminy, zawierającej nierozgałęzioną resztę alkilową o 16—18 atomach węgla z 6M tlenku etylenu.

Reakcje czwartorzędowania jak i estryfikacji celowo prowadzi się znanymi metodami, przy czym w procesie nie jest potrzebne wyodrębnianie produktów pośrednich. Jako środki czwartorzędujące stosuje się ogólnie znane, zawierające chlorowec środki alkilujące lub aralkilujące, takie jak bromek etylu lub bromek benzylu, przy czym korzystnie jako środki czwartorzędujące, stosuje się amid kwasu chlorooctowego, etylenochlorohydrynę, etylenobromohydrynę, epichlorohydrynę lub epibromohydrynę, ponieważ związki te umożliwiają uzyskanie produktów o cennych w farbiarstwie właściwościach, nadających się zwłaszcza jako środki wyrównujące przy barwieniu niektanej wełny za pomocą barwników, zawierających grupy kwasowe.

Jako wielozasadowe kwasy tlenowe do wytworzenia kwaśnych estrów można użyć kwasy organiczne polikarboksylowe takie jak kwas sulfobursztynowy lub wielozasadowe nieorganiczne kwasy tlenowe, jak kwas siarkowy. Zamiast kwasów można również stosować ich funkcjonalne pochodne, takie jak bezwodnik, halogenek kwasowy, ester, amid.

Reakcję szczególnie korzystnie prowadzi się przy zastosowaniu kwaśnego estru kwasu siarkowego w postaci bezpośrednio wytwarzanej soli amoniowej, ogrzewając produkt wyjściowy w obecności mocznika z kwasem aminosulfonowym. Reakcję czwartorzędowania, jak i częściowej estryfikacji przeprowadza się w prosty sposób przez mieszanie i ogrzewanie reagentów korzystnie w temperaturze 50—100°C.

Związki poliglikolowe, otrzymane sposobem według wynalazku, zawierające zarówno czwartorzędowe grupy amoniowe, jak i kwaśne grupy estrowe w postaci odpowiednich soli, są dobrze rozpuszczalne w wodzie i mają charakter wyraźnie amfoteryczny.

Jak wspomniano uprzednio, nowe pochodne eterów poliglikolowych charakteryzują się cennymi własnościami technicznymi jako środki egalizujące przy barwieniu włókien zawierających azot, zwłaszcza wełny, za pomocą barwników, zawierających kwaśne grupy powodujące rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza przy użyciu barwników mających powinowactwo do włókna i barwników metalokompleksowych typu 1:1. Dotychczas stosowane jako środki wyrównujące różne typy po-

chodnych eterów poliglikolowych zawierających grupy aminowe, jak na przykład zasadowe związki poliglikolowe, otrzymywane przez addycję na przykład 6—30 moli tlenku etylenu i wysokocząsteczkowych, pierwszorzędowych, alifatycznych monoamin, jak oleiloamina, zazwyczaj stosowane w ilości około 0,1—8% korzystnie 0,5—3% wagowych w stosunku do ciężaru barwionego materiału, nie nadają się jednak ogólnie do barwienia wełny.

O ile bowiem środki te, stosowane w idealnych warunkach aparaturowych mogą dać bardzo wyrównane barwienie, to jednak w mniej korzystnych warunkach barwienia, np. przy barwieniu wełny czesankowej, a zwłaszcza przędzy wełnianej w aparatach, w których barwi się materiał zawieszony, przy użyciu barwników wełnianych i w obecności tych znanych środków wyrównujących z reguły występują poważne zakłócenia. Oprócz bowiem wyraźnej i uciążliwej piany na powierzchni włókien utrzymują się uporczywie pęcherzyki powietrza, utrudniające równomierne wnikiwanie barwnika w materiał, który poza tym ma tendencję do wznoszenia się na powierzchnię kąpieli. Szczególnie przy farbowaniu na cewkach krzyżowych powoduje to odkształcanie materiału.

Poza tym znane środki wyrównujące zwiększają również wzajemną adhezję pojedynczych włókien tak, że występuje mniej lub więcej wyraźne sklepanie się przędzy, co powoduje powstawanie w barwionym materiale kanałów, a tym samym i nierównomierność wybarwień. Znane środki wyrównujące mają również tę wadę, że przy ogrzewaniu, przeważnie już do temperatury niższej od temperatury wrzenia, tworzą się związki addycyjne barwnika i środka wyrównującego, które na skutek odwadniania wydzielają się w postaci kropelek (tak zwane mętnienie), które zostają mechanicznie zatrzymane przez materiał. Zjawisko to zwane powstawaniem odcieków, może powodować brak odporności wybarwień na tarcie oraz nierównomierności wybarwień.

Proponowano usunąć te wady znanych środków wyrównujących przez dodawanie specjalnych preparatów kombinowanych np. mieszanin z oleju parafinowego, środków emulgujących i środków zapobiegających pienieniu się. Jednakże stosowanie takich preparatów komplikuje i podraża proces barwienia.

Znane jest też stosowanie jako środków wyrównujących przy barwieniu wełny związków, które otrzymuje się w ten sposób, że dające się estryfikować związki poliglikolowe, zawierające w cząsteczce co najmniej jeden zasadowy atom azotu, lipofilową resztę oraz ładunek poliglikolowy o co najmniej 4 grupach etoksy, działa się środkami siarczanującymi lub fosfatyzującymi i przynajmniej jeden trzeciorzędowy atom azotu przeprowadza się za pomocą siarczanu dwumetylu w związek czwartorzędowy. Znane związki o tym składzie można jednak stosować jako środki wyrównujące przy barwieniu barwnikami wełnianymi tylko w bardzo ograniczonym zakresie, a poza tym powodują one odkształcenie cewek krzyżowych.

Nowe związki poliglikolowe otrzymane sposobem według wynalazku nie posiadają żadnej z opisanych wad znanych środków wyrównujących przy barwieniu wełny i stanowią one pierwsze środki wyrównujące, które dodane do kąpieli farbiarskiej spełniają praktycznie wszystkie określone wymagania, a tym samym czynią zbędnym dodawanie innych środków pomocniczych, komplikujących i podrażniających proces barwienia.

Sposób według wynalazku wyjaśniono w poniższych przykładach, w których o ile nie podano inaczej, części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. 580 części (1M) związku addycyjnego, otrzymanego przez kondensację 1M znajdującej się w handlu aminy tłuszczowej (amina tłuszczu łojowego), zawierającej 35% heksadecyloaminy, 25% oktadecyloaminy i 45% oktadecynyloaminy ogrzewa się z 7M tlenku etylenu do temperatury 60—65°C, po czym mieszając dodaje się w ciągu 30 minut 145 części amidu chlorooctowego i następnie w ciągu 15 minut 107 części mocznika, a następnie w ciągu 30 minut dodaje się 107 części kwasu amidosulfonowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu godziny do temperatury 95°C i miesza w ciągu 6 godzin w temperaturze 95—98°C. Po dodaniu 600 części wody otrzymuje się 50% roztwór, zawierający związek o wzorze 6, w którym R oznacza resztę węglowodorową aminy tłuszczowej z tłuszczu łojowego, a wartość $p+q$ wynosi średnio 7.

Przykład II. Do 580 części (1M) związku addycyjnego otrzymanego z 1M handlowej aminy tłuszczowej o składzie podanym w przykładzie I i z około 7 moli tlenku etylenu, ogrzewanego do temperatury 90°C, mieszając dodaje się w ciągu 15 minut 120 części etylenochlorohydryny i utrzymuje się w ciągu 24 godzin w temperaturze 120°C w celu wytworzenia związku czwartorzędowego. Następnie w temperaturze około 60°C wprowadza się 107 części mocznika i 107 części kwasu amidosulfonowego i utrzymuje przez przeciąg dalszych 6 godzin w temperaturze około 95°C. Produkt reakcji rozpuszcza się w 600 częściach wody, otrzymując 50% roztwór, zawierający sól amoniową monoestru kwasu siarkowego związku o wzorze 7, w którym R oznacza resztę węglowodorową aminy tłuszczowej, zaś o średniej wartości $(p+q)$ 7.

Przykład III. 368 części (1M) znajdującej się w handlu alkilopropylenodwuaminy o wzorze $R-HN-(CH_2)_3-NH_2$, w którym R oznacza resztę węglowodorową, odpowiadającą reszcie aminy tłuszczowej z oleju sojowego, poddaje się reakcji z 352 częściami (8M) tlenku etylenu. 144 części to jest 1/5 całkowitej ilości otrzymanego związku addycyjnego ogrzewa się do temperatury 60—65°C i mieszając dodaje się w ciągu 30 minut 50 częściami amidu kwasu chlorooctowego, po czym mieszaninę utrzymuje się w ciągu 10 godzin w temperaturze 95—100°C. Po ochłodzeniu do temperatury 60°C dodaje się w ciągu 15 minut 22,4 części mocznika, i w ciągu 30 minut 22,4 części kwasu amidosulfonowego. Następnie utrzymuje się w ciągu 6 godzin w temperaturze 95—98°C w 290 częściach wody. Otrzymuje się 40% roztwór, zawiera-

jący sól amoniową kwaśnego monoestru kwasu siarkowego związku o wzorze 8, w którym R oznacza resztę aminy tłuszczowej z oleju sojowego o średniej wartości $a(v+p+q)$ 8.

Przykład IV. Postępuje się, jak podano w przykładzie I, jest zamiast chloroacetamidu stosuje się taką samą ilość, to jest 145 części epichlorohydryny. Otrzymuje się 50% roztwór (preparat D), zawierający sól amoniową monoestru kwasu siarkowego związku o wzorze 9, w którym R oznacza resztę węglowodorową aminy tłuszczowej z tłuszczu łojowego, o średniej wartości $(p+q)$ 7.

Przykład V. Do 500 części związku addycyjnego opisanego w przykładzie I mieszając dodaje się w temperaturze 60—65°C 93,5 części (1M) amidu kwasu chlorooctowego i utrzymuje na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 24 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury 60—65°C dodaje się następnie 214 części mocznika i 214 części amidosulfonowego i estryfikuje się w ciągu 6 godzin na wrzącej łaźni wodnej, po czym produkt rozpuszcza się w 400 częściach wody, otrzymując w przybliżeniu 50% roztwór zawierający związek o wzorze 10, w którym R oznacza resztę aminy tłuszczowej z tłuszczu łojowego o średniej wartości $(p+q)$ 7.

Przykład VI. 480 części (1M) związku addycyjnego, otrzymanego z 1M opisanej w przykładzie I aminy z tłuszczu łojowego i z 4 moli tlenku etylenu, poddaje się działaniu 145 części amidu kwasu chlorooctowego w ciągu 6 godzin w temperaturze 100—105°C. Do otrzymanego związku czwartorzędowego dodaje się w temperaturze 60°C 107 części mocznika i 214 części kwasu amidosulfonowego i estryfikuje się w ciągu 6 godzin w temperaturze 100—105°C. Następnie rozpuszcza się w 600 częściach wody, otrzymując 40% roztwór, zawierający związek o wzorze 10, w którym R oznacza resztę aminy tłuszczu łojowego o średniej wartości $(p+q)$ 4.

Przykład VII. Postępuje się, jak podano w przykładzie VI, ale stosując 795 części (1M) związku addycyjnego z aminy tłuszczu łojowego i 11M tlenku etylenu. Po przeprowadzeniu w związek czwartorzędowy i po estryfikacji produkt rozpuszcza się w 1220 częściach wody, otrzymując około 50% roztwór (preparat G), który zawiera związek o wzorze 10, w którym R oznacza resztę aminy tłuszczowej tłuszczu łojowego o średniej wartości $(p+q)$ 11.

Przykład VIII. 665 części (1M) związku addycyjnego, otrzymanego z 1M handlowej aminy tłuszczowej, zawierającej około 10% stearyloaminy, 55% arachidyloaminy i 35% behenyloaminy i 8M tlenku etylenu, poddaje się reakcji ze 145 częściami amidu kwasu chlorooctowego w ciągu 12 godzin w temperaturze 100—105°C w celu przeprowadzenia w związek czwartorzędowy. Następnie w temperaturze 80°C dodaje się stopniowo 107 części mocznika i 214 części kwasu amidosulfonowego i estryfikuje w ciągu 6 godzin w temperaturze 100—105°C, po czym rozpuszcza się w 760 częściach wody. Otrzymuje się około 50% pastę zawierającą związek o wzorze 10, w którym R oznacza resztę

aminy tłuszczowej z tłuszczu łojowego o średniej wartości (p+q) 8.

Przykład IX. Postępuje się jak podano w przykładzie I, ale zamiast amidu kwasu chlorooctowego stosuje się 196 części epibromohydryny. Po reakcji z epibromohydryną i kwasem amidosulfonowym dodaje się 635 części wody, otrzymując około 50% roztwór, zawierający sól amoniową monoestru kwasu siarkowego związku o wzorze 11, w którym R oznacza resztę węglowodorową aminy z tłuszczu łojowego, o średniej wartości (p+q) 7.

Przykład X. Postępuje się, jak w przykładzie II, ale zamiast etylenochlorohydryny stosuje się 188 części etylenobromohydryny i poddaje procesowi wytwarzania związku czwartorzędowego w ciągu 24 godzin w temperaturze 105—110°C. Otrzymuje się około 50% roztwór, zawierający sól amoniową kwaśnego monoestru kwasu siarkowego związku o wzorze 12, w którym R oznacza resztę węglowodorową aminy tłuszczowej z tłuszczu łojowego o średniej wartości (p+q) 7.

Przykład XI. 580 części związku addycyjnego opisanego w przykładzie I podaje się reakcji ze 145 częściami amidu kwasu chlorooctowego w ciągu 12 godzin w temperaturze 100—105°C i otrzymany związek czwartorzędowy rozpuszcza się w 500 częściach bezwodnej pirydyny. Roztwór ten dodaje się powoli, przy mieszaniu do przygotowanego w temperaturze 5°C roztworu 256 części kwasu chlorosulfonowego w 1400 częściach bezwodnej pirydyny. Reakcję prowadzi się w ciągu 3 godzin w temperaturze 40—45°C, po czym zobojętnia się w temperaturze 20—30°C roztworem 30% wodorotlenku sodowego, odsącza i z przesączu oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem lotne składniki. Pozostałość rozpuszcza się w 820 częściach wody, otrzymując około 50% roztwór, zawierający związek o wzorze 13, w którym R oznacza resztę aminy tłuszczowej z tłuszczu łojowego o średniej wartości (p+q) 7.

Przykład XII. 580 części (1M) związku addycyjnego opisanego w przykładzie I poddaje się reakcji ze 122 częściami amidu kwasu chlorooctowego w ciągu 24 godzin w temperaturze 95—100°C. Do otrzymanego związku czwartorzędowego w temperaturze 80°C dodaje się w ciągu 30 minut 108 części kwasu maleinowego i w ciągu 30 minut utrzymuje się w temperaturze 100°C, a następnie przez dalsze 30 minut w temperaturze 120°C. Do produktu reakcji dodaje się w temperaturze 95—100°C 780 części wody i 200 części siarczyny sodowej i utrzymuje dalej w ciągu godziny w tem-

peraturze 95—100°C. Otrzymuje się około 50% pastę, zawierającą związek o wzorze 14, w którym R oznacza resztę aminy tłuszczowej z tłuszczu łojowego, o średniej wartości (p+q) 7.

Zastrzeżenia patentowe

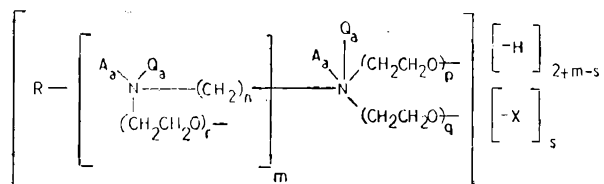
1. Sposób wytwarzania nowych amfoterycznych czwartorzędowych związków poliglikolowych o wzorze 1, w którym R oznacza alifatyczną resztę węglowodorową korzystnie o nierozgałęzionym łańcuchu węglowym, zawierającą 12—24 atomów węgla, X oznacza resztę co najmniej dwuzasadowego organicznego lub nieorganicznego kwasu tlenowego, otrzymaną przez odłączenie grupy OH, stosowaną korzystnie w postaci soli metalu alkalicznego, soli amoniowej lub aminowej, A i Q wywodzą się od związku czwartorzędowego AQ, w którym A oznacza atom chlorowca, Q oznacza resztę środka czwartorzędowego, przy AQ oznacza zwłaszcza chloroacetamid, etylenochlorohydrynę, etylenobromohydrynę, epichlorohydrynę lub epibromohydrynę, symbol a oznacza liczbę 0 lub 1, przy czym co najmniej jeden z symboli a oznacza wartość liczbową 1, z tym że symbole A i Q mają zawsze jednakową wartość liczbową a, m oznacza liczbę 0 lub 1, n oznacza wartość liczbową 2 lub 3, S oznacza liczbę całkowitą o wartości co najmniej 1 i najwyżej 2 + m, zaś p, q i r oznaczają liczby całkowite z tym, że suma wartości (p+q+r) wynosi 4—12, korzystnie 6—9, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym R, n, m, p, q i r mają wyżej podane znaczenie poddaje się w dowolnej kolejności czwartorzędowaniu związkiem halogenoorganicznym o wzorze AQ, posiadającym wyżej podane znaczenie i estryfikacji kwaśnym estrem co najmniej dwuzasadowego organicznego lub nieorganicznego kwasu tlenowego, w celu zestryfikowania co najmniej jednej z grup $-CH_2-CH_2-OH$, zawartych w związku o wzorze 2, przy czym stosuje się takie środowisko zasadowe, aby kwaśny ester co najmniej dwuzasadowego kwasu występował w postaci soli metalu alkalicznego, soli amoniowej lub aminowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że co najmniej jedną z grup $-CH_2-CH_2-OH$ związku o wzorze 2, w którym wszystkie podstawniki mają znaczenie podane w 1 zastrz. patent., estryfikuje się za pomocą kwaśnego estru kwasu siarkowego.

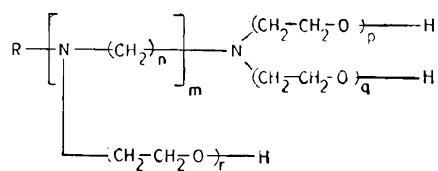
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że estryfikację prowadzi się za pomocą kwasu amidosulfonowego.

Dokonano jednej poprawki

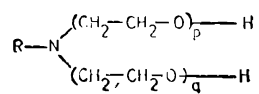




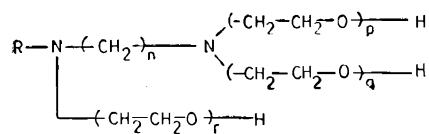
Wzór 1



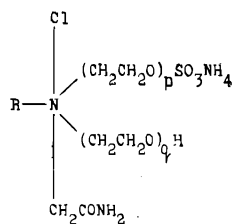
Wzór 2



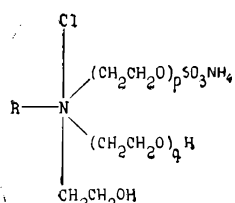
Wzór 3



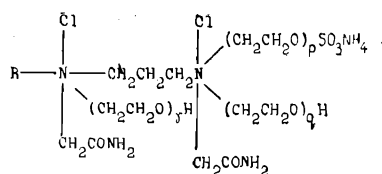
Wzór 4



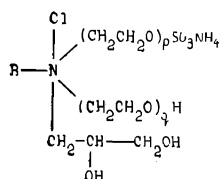
WZOR 5



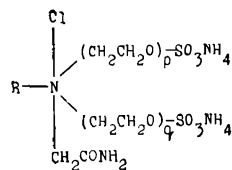
WZOR 6



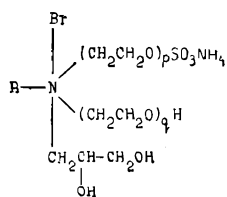
WZOR 7



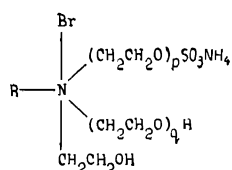
WZOR 8



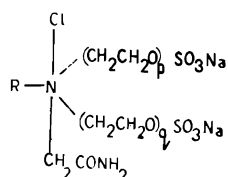
WZOR 9



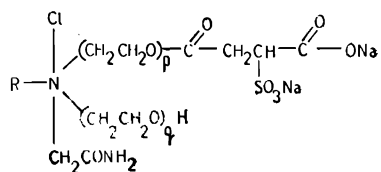
WZOR 10



WZOR 11



Wzór 12



Wzór 13