

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **206853**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **375938**

(51) Int.Cl.  
**C07C 211/63 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **28.06.2005**

---

(54) **Nowe mono- lub dwufunkcyjne powierzchniowo aktywne czwartorzędowe  
chlorki amoniowe oraz sposób ich wytwarzania**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**08.01.2007 BUP 01/07**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**30.09.2010 WUP 09/10**

(73) Uprawniony z patentu:  
**POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**ANDRZEJ PIASECKI, Wrocław, PL**  
**WOJCIECH ZIELIŃSKI, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Winohradnik Halina Politechnika  
Wrocławska Biuro Ochrony Własności  
Intelektualnej i Informacji Patentowej**

---

**PL 206853 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe mono- lub dwufunkcyjne powierzchniowo aktywne czwartorzędowe chlorki amoniowe dobrze rozpuszczalne w wodzie i wykazujące aktywność na granicach międzyfazowych. Związki te mogą być wykorzystane jako aktywne składniki przy wytwarzaniu wyrobów chemii gospodarczej, wyrobów kosmetycznych, środków pomocniczych do tworzyw sztucznych, przemysłu włókienniczego, przemysłu przerobu kopalin użytecznych i innych.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania nowych mono- lub dwufunkcyjnych powierzchniowo aktywnych czwartorzędowych chlorków amoniowych.

Reakcja addycji Michael'a pomiędzy aminami i związkami alfa,beta-nienasyconymi reprezentującymi tzw. układy winylogowe - kwasami: akrylowym i metakrylowym i ich pochodnymi, np. estrami lub amidami; kwasem krotonowym; akrylonitrylem; akroleiną i aldehydem krotonowym; itp. - jest szeroko opisana w literaturze. Reakcja ta jest również wykorzystywana przy wytwarzaniu różnych grup związków powierzchniowo czynnych. W opisie US Nr 2195974 przedstawiono sposób wytwarzania kwasów aminokarboksylowych w reakcji kwasu akrylowego lub metakrylowego z amoniakiem lub organicznymi pochodnymi amoniaku, zawierającymi co najmniej jedną grupę  $\text{NH}_2$ , w temperaturze 40-150°C, w obecności wody. Opis US Nr 2816911 przedstawia sposób wytwarzania pochodnych o strukturze  $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}^1$ , w których R stanowi łańcuch węglowodorowy  $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ ,  $\text{R}^1$  stanowi grupę alkilową  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , w reakcji estrów kwasu akrylowego  $\text{CH}_2=\text{CHCCOR}^1$  z pierwszorzędowymi aminami  $\text{RNH}_2$ . W opisie US 2468012 przedstawiono sposób wytwarzania powierzchniowo aktywnych pochodnych  $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COOX}$ , w których R stanowi łańcuch węglowodorowy  $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ , X stanowi atom wodoru lub kation metalu, w reakcji aminy alifatycznej  $\text{RNH}_2$  z estrem kwasu akrylowego bez obecności rozpuszczalnika i katalizatora, z utworzeniem odpowiedniego beta-aminoestru, który poddawano następnie hydrolizie do postaci wolnego kwasu lub soli. W opisie US Nr 3133816 przedstawiono podobny sposób wytwarzania zarówno amfoterycznych jak i anionowych związków powierzchniowo czynnych w reakcji amin alifatycznych z estrem metylowym kwasu akrylowego. Przy zachowaniu równomolowych ilości reagentów uzyskiwano produkty o strukturze  $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COOX}$ , natomiast przy użyciu dwukrotnego nadmiaru estru uzyskano produkty  $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOX})_2$ . W opisie US Nr 5922909 przedstawiono sposób wytwarzania pochodnych  $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COOX}$  i  $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOX})_2$  w reakcji amin z wolnym kwasem akrylowym katalizowanej zasadą sodową. Skład produktu reakcji zależał od stosunku molowego reagentów, czasu reakcji i obecności NaOH. W opisie GB Nr 653452 przedstawiono sposoby wytwarzania aminoestrów  $(\text{R}^1)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOR}^2$  w katalizowanej kwasami reakcji estrów kwasu akrylowego lub estrów kwasu beta-chloropropionowego z aminami drugorzędowymi. W opisie DE Nr 3717961 A1 przedstawiono sposób wytwarzania pochodnych  $\text{RNHCH}_2\text{-CH}(\text{R}^1)\text{COO}$  w reakcjach równomolowych ilości długołańcuchowych amin alifatycznych i kwasów: akrylowego ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ) lub metakrylowego ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ), które następnie acylowano bezwodnikami, np. kwasu maleinowego lub octowego, zubożając produkty amidowania zasadami nieorganicznymi, amoniakiem, aminami alifatycznymi lub alkanoloaminami, uzyskując produkty przydatne w procesach hydrofobizacji powierzchni naturalnych i syntetycznych skór. W opisie JP Nr 7053483 wykazano, że zastosowanie ciekłego w temperaturze pokojowej alkoholu alifatycznego jako rozpuszczalnika w reakcji estrów kwasu akrylowego lub metakrylowego z aminami drugorzędowymi, polepsza wydajność uzyskiwanych aminoestrów i obniża zawartość produktów ubocznych. W publikacji N.S. Shaikh, V.H. Deshpande, A.V. Bedekar, Tetrahedron, 57, 9045-9048 (2001) badano chemoselektywność addycji Michael'a amin alifatycznych, alicyklicznych i aromatycznych do akrylanu metylu i akrylonitrylu, katalizowanej kaolinem lub montmorillonitem. Kinetyka reakcji drugorzędowych amin alifatycznych z amfifilowymi amidami kwasu akrylowego jest przedmiotem publikacji G.S. Simonyan, N.M. Beileryan, R.S. Artuyunyan, J.-P. Roque, A. Pavia, Kinetics and Catalysis, 43, 453-458 (2002).

Sposoby wytwarzania N-podstawionych amidów lub estrów kwasów alfa,beta-nienasyconych a zwłaszcza kwasu akrylowego lub metakrylowego są znane od dawna, co opisano obszernie w literaturze. Według opisu GB Nr 746747 N-podstawione amidy kwasu akrylowego otrzymano w reakcji dehydrochlorowania odpowiednich amidów kwasu beta-chloropropionowego, natomiast w opisie DE Nr 2344070 opisano sposób ich wytwarzania w procesie pirolizy amidów kwasu beta-metoksypropionowego. Mogą one być również wytwarzane w reakcji Schotten-Baumann'a pomiędzy chlorkiem akryloilu i tiaminami, co przedstawiono w opisie US Nr 2951907 lub w katalizowanej reakcji amin z acetylenem prowadzonej w atmosferze tlenku węgla, co przedstawiono w opisie US Nr 2773063. W opisach DE Nr 2502247, DE Nr 2656682 i US Nr 3878247 przedstawiono sposoby

otrzymywania amidów alfa,beta-nienasyconych kwasów karboksylowych w reakcjach amin z estrami kwasu akrylowego i metakrylowego a następnie pirolizy utworzonych N-podstawionych amidów kwasu beta-amino-propionowego. W opisach DE Nr 2856383, DE Nr 2911642, US Nr 4237067, US Nr 4528350 i US NR 5587515, przedstawiono sposoby przekształcania beta-hydroksy- lub beta-alkoksy-N-alkilopodstawionych amidów kwasów karboksylowych do alfa,beta-nienasyconych-N-podstawionych amidów kwasów karboksylowych. Aminoestry, pochodne alfa,beta-nienasyconych kwasów karboksylowych, są natomiast zwykle wytwarzane w reakcjach estryfikacji odpowiednich alkanoloamin wolnymi nienasyconymi kwasami, np. kwasem akrylowym lub metakrylowym, ich chlorkami kwasowymi lub estrami małowcząsteczkowych alkoholi. Przykład realizacji takiego sposobu przedstawiono np. w opisie US Nr 5962578.

Amidy oraz estry alfa,beta-nienasyconych kwasów karboksylowych - najczęściej kwasu akrylowego i metakrylowego - oraz amin lub diamin alifatycznych, alkoholi alifatycznych i ich pochodnych oraz aminoalkoholi, są szeroko stosowane w reakcjach polimeryzacji i kopolimeryzacji, dla uzyskania materiałów o różnorodnym przeznaczeniu. Jeżeli w procesie wytwarzania amidów lub estrów tych kwasów użyte zostaną diaminy lub aminoalkohole zawierające trzeciorzędowy atom azotu, np. dimetyloaminopropanodiamina-1,3, dimetyloaminoetylenodiamina, dimetyloaminoetanol, itp., to związki te można łatwo funkcjonalizować przez wprowadzenie polarnego ugrupowania, np. czwartorzędowego atomu azotu, co znacznie poszerza obszary zastosowania materiałów polimerowych wytwarzanych z ich użyciem. Betainy o ogólnej strukturze  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})\text{CONH-R}^1\text{-N}^+(\text{R}^2)(\text{R}^3)\text{-R}'\text{-COO-}$ , w której R stanowi atom wodoru lub podstawnik alkilowy  $\text{C}_1\text{-C}_3$ ,  $\text{R}^1$  stanowi  $(\text{CH}_2)_n$  a  $n = 1 - 3$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  stanowi podstawnik alkilowy  $\text{C}_1\text{-C}_3$ ,  $\text{R}'$  stanowi  $(\text{CH}_2)_m$  a  $m = 1-4$ , przedstawione w opisie US Nr 277872, otrzymano w reakcji odpowiednich amidoamin z laktonami lub estrami halogenopodstawionych kwasów karboksylowych. Związki takie kopolimeryzowano z amidem kwasu metakrylowego według sposobu przedstawionego w opisie US Nr 2834758, co prowadziło do produktów dobrze rozpuszczalnych w wodzie, znajdujących zastosowanie jako czynniki zagęszczające lub dyspergujące w przemyśle papierniczym i włókienniczym. Sposoby wytwarzania bezwodnych, krystalicznych czwartorzędowych soli amoniowych o ogólnej strukturze  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO-A-B-N}^+(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{X}^-$ , w której  $\text{R}^1$  stanowi atom wodoru lub  $\text{CH}_3$ , A stanowi atom tlenu lub  $\text{-NH-}$ , B stanowi łącznik alkenylowy  $\text{C}_1\text{-C}_4$  a  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  i  $\text{R}^4$  stanowią podstawniki alkilowe  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , w reakcji czwartorzędowania nienasyconych amidów lub aminoestrów  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO-A-B-N}^+(\text{R}^2)(\text{R}^3)$  czynnikiem  $\text{R}^4\text{X}$  w środowisku bezwodnym, np. w roztworze acetonu, cykloheksanu lub eteru metylo-*tert*-butylowego, są przedmiotem opisów US Nr 4556736, EP Nr 0 139 933 A1 i EP Nr 0 302 122 A1, w których podkreślono, iż powyższe sposoby są korzystniejsze od przedstawianych w opisach DE Nr 29 11 642 i DE Nr 28 56 383, w których tego typu związki otrzymywano w formie roztworów wodnych, gdyż woda była stosowana jako rozpuszczalnik w reakcji czwartorzędowania. Obecność wody może powodować niepożądaną hydrolizę związków i ich samorzutną polimeryzację, zwłaszcza w obecności tlenu atmosferycznego. Rozpuszczalne w wodzie polimery lub kopolimery tych związków są przydatne w procesach produkcji papieru lub jako flokulanty. Kopolimery czwartorzędowanych aminoamidów i aminoestrów  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO-A-(CH}_2)_a\text{-N}^+(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{Fluor})\text{X}^-$ , w których  $\text{R}^1$  stanowi atom wodoru lub  $\text{CH}_3$ , A stanowi atom tlenu lub  $\text{-NH-}$ , a zawiera się w granicach od 1 do 10 a Fluor oznacza podstawnik o właściwościach fluorescencyjnych, otrzymywanych w reakcji czwartorzędowania odpowiednich aminoamidów lub aminoestrów np. 4-(bromometylo)-7-acetoksykumaryną, 4-(bromometylo)-6,7-dimetoksykumaryną lub chlorowcopodstawionymi pochodnymi antracenu a następnie kopolimeryzacji z innymi polarnymi monomerami są przedmiotem opisu US Nr 5986030. Obecność podstawników o właściwościach fluorescencyjnych pozwala na łatwe śledzenie zachowania się tych kopolimerów w procesach z ich użyciem. W publikacji Y. Chang, Ch. L. McCormick, *Macromolecules*, 26, 6121-6126 (1993), badano właściwości wodnych roztworów kopolimerów czwartorzędowej soli amoniowej  $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}^-$ , otrzymanej w reakcji czwartorzędowania nienasyconego amidu N,N-dimetyloaminoetylenodiaminy 1-bromo-dodekanem.

W opisie GB Nr 1072118 opisano sposoby wytwarzania powierzchniowo aktywnych czwartorzędowych soli amoniowych z wykorzystaniem długołańcuchowych pierwszorzędowych amin alifatycznych, małowcząsteczkowych estrów kwasu akrylowego, diamin oraz typowych czynników czwartorzędujących. W powyższym opisie, w reakcji technicznej stearyloaminy z estrem etylowym kwasu akrylowego użytych w stosunku molowym amina:ester = 1:2 uzyskano aminodiester o strukturze  $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2(\text{R} \cong \text{C}_{18})$  poddawany następnie reakcji z N,N-dimetyloaminopropanodiaminą-1,3 w stosunku molowym aminodiester:diamina = 1:2, co prowadziło do uzyskania diamidoaminy

o strukturze  $\text{RN}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]$ . Produkt ten następnie czwartorzędowano siarczanem dimetylu lub chloroacetamidem w stosunku molowym diamidoamina : czynnik czwartorzędujący = 1:3, uzyskując trójfunkcyjne czwartorzędowe sole amoniowe o strukturze  $\text{RN}^+(\text{Y})[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{Y})(\text{CH}_3)_2)_2] 3\text{Z}^-$ , w której Y stanowi  $\text{CH}_3$  lub  $\text{CH}_2\text{CONH}_2$  a Z stanowi  $\text{OSO}_3\text{CH}_3$  lub Cl. Niedogodnością tego sposobu jest wieloetapowość procesu wytwarzania oraz wprowadzanie silnie polarnej czwartorzędowej grupy amoniowej w pobliże centrum cząsteczki, w znacznej odległości od dwóch pozostałych umiejscowionych na krańcowych atomach azotu. Takie rozmieszczenie grup polarnych w cząsteczce związku powierzchniowo czynnego powoduje zwykle pogorszenie jego aktywności powierzchniowej, wyrażanej np. wartościami krytycznego stężenia micelizacji, w porównaniu do struktur, w których ugrupowania polarne skupione są na krańcu ugrupowania hydrofobowego. W cytowanym opisie otrzymywano również inne, dwu- lub trójfunkcyjne czwartorzędowe sole amoniowe. Pochodne o strukturze  $\text{RN}^+(\text{Y})\{[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{Y})[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}]_2)_2\} 3\text{Z}^-$ , w której Y stanowi  $\text{CH}_3$  lub  $\text{CH}_2\text{COOH}$  a Z stanowi  $\text{OSO}_3\text{CH}_3$  lub Cl, uzyskano w reakcji długołańcuchowych amin z estrem etylowym kwasu akrylowego, następnie 1,6-diaminoheksanem i ostatecznie z czynnikiem czwartorzędującym, siarczanem dimetylu lub kwasem chlorooctowym. Dwufunkcyjne czwartorzędowe sole amoniowe o strukturze  $\text{RN}^+(\text{Y})[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{Y})[(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_x\text{H}]_2 2\text{Z}^-$ , otrzymywano w reakcjach amin z estrem etylowym kwasu akrylowego w stosunku molowym 1:1 a produkty następnie oksyetylenowano oksiranem i czwartorzędowano siarczanem dimetylu, kwasem chlorooctowym, chlorkiem benzylu lub chloroacetamidem - Y stanowił, odpowiednio,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  lub  $\text{CH}_2\text{CONH}_2$ , a Z stanowił  $\text{OSO}_3\text{CH}_3$  lub Cl.

Nie są znane mono- lub dwufunkcyjne powierzchniowo aktywne czwartorzędowe chlorki amoniowe, będące przedmiotem wynalazku.

Wynalazek dotyczy nowych mono- lub dwufunkcyjnych powierzchniowo aktywnych czwartorzędowych chlorków amoniowych o wzorze ogólnym 1, w którym **R** oznacza prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , a **n** zawiera się w granicach od 8 do 18,  $\text{R}^1$  stanowi  $\text{CH}_3$  i **z** oznacza 1 dla związków monofunkcyjnych lub  $\text{R}^1$  stanowi atom wodoru i **z** oznacza 2 dla związków dwufunkcyjnych, **X** stanowi -NH- lub -O-, a **y** oznacza 2 lub 3.

Sposób wytwarzania nowych mono- lub dwufunkcyjnych powierzchniowo aktywnych czwartorzędowych chlorków amoniowych o wzorze ogólnym 1, w którym **R** stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , a **n** zawiera się w granicach od 8 do 18,  $\text{R}^1$  stanowi  $\text{CH}_3$  i **z** oznacza 1 dla związków monofunkcyjnych lub stanowi atom wodoru i **z** oznacza 2 dla związków dwufunkcyjnych, **X** stanowi -NH- lub -O-, a **y** oznacza 2 lub 3, polega na reakcji drugorzędowych amin alifatycznych o wzorze ogólnym 2, w którym **R** ma podane wyżej znaczenie natomiast  $\text{R}^1$  stanowi  $\text{CH}_3$  lub pierwszorzędowych amin alifatycznych o wzorze ogólnym 2, w którym **R** ma podane wyżej znaczenie natomiast  $\text{R}^1$  stanowi atom wodoru z pochodnymi kwasu akrylowego o wzorze ogólnym 3, w którym **X** i **y** mają podane wyżej znaczenia, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej i w atmosferze gazu obojętnego, a uzyskane mono- lub dwufunkcyjne powierzchniowo aktywne chlorki amoniowe, ewentualnie oczyszcza się znanymi sposobami.

Korzystne jest, gdy stosunek molowy aminy alifatycznej do pochodnej kwasu akrylowego wynosi 1:1 w przypadku użycia aminy drugorzędowej oraz 1:2 w przypadku użycia aminy pierwszorzędowej. Korzystnie jest również, gdy temperatura reakcji pomiędzy aminą alifatyczną i pochodną kwasu akrylowego zawiera się w granicach od temperatury pokojowej do  $50^\circ\text{C}$ , a reakcję prowadzi się w roztworze alkoholu metylowego lub propanolu-2 i w atmosferze gazu obojętnego.

Zasadnicze korzyści wynikające z wynalazku polegają na wytwarzaniu związków o bardzo dobrej lub dobrej rozpuszczalności w wodzie oraz wysokiej aktywności powierzchniowej regulowanej strukturą użytej aminy alifatycznej tzn., długością łańcucha węglowodorowego w podstawniku **R** oraz rodzajem podstawnika  $\text{R}^1$  z dostępnych surowców, tj. długołańcuchowych pierwszorzędowych amin alifatycznych lub długołańcuchowych alkilometyloamin oraz pochodnych kwasu akrylowego w jednoetapowym, prostym do prowadzenia procesie o dużej wydajności i selektywności, co powoduje brak tworzenia się produktów ubocznych i odpadowych.

Mono- i dwufunkcyjne powierzchniowo aktywne czwartorzędowe chlorki amoniowe mogą znaleźć zastosowanie jako czynne składniki w wyrobach chemii gospodarczej i przemysłu kosmetycznego, środków pomocniczych do tworzyw sztucznych, przemysłu włókienniczego, przemysłu przerobu kopaliny użytecznych i innych. Nadają się jako składniki środków myjących, zwilżających, spieniających i stabilizujących pianę, emulgujących, dyspergujących, solubilizujących, antystatyzujących wyroby włókiennicze i stałe materiały polimerowe, zmiękczających wyroby włókiennicze, dezynfekcyjnych,

indywidualnie lub w mieszaninach homologów lub w mieszaninach z innymi substancjami powierzchniowo aktywnymi. Z uwagi na obecność w ich cząsteczkach jednego lub dwóch ugrupowań estrowych lub amidowych stanowiąc one substancje mało uciążliwe dla środowiska naturalnego z uwagi na zdolność do hydrolizy związanej z utratą charakteru kationoaktywnego związku powierzchniowo czynnego.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania mono- lub dwufunkcyjnych czwartorzędowych chlorków amoniowych oraz na schemacie przedstawiającym reakcję pierwszorzędowej lub drugorzędowej aminy alifatycznej z pochodną kwasu akrylowego.

#### Przykład I

Do roztworu 6,5 g (0,050 mola) oktyloaminy w 50 ml alkoholu metylowego wprowadza się 27,6 g (0,100 mola) chlorku (3-akrylamidopropyl)trimetyloamoniowego w postaci 75%-wagowo wodnego roztworu. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze około 40°C przez okres 3 dni. Po odparowaniu wody i alkoholu metylowego surowy produkt oczyszcza się przez kilkukrotną ekstrakcję heksanem. Po oddzieleniu heksanu produkt suszy się w temperaturze pokojowej uzyskując 18,5 g (68,0%-wagowo) czystego, bardzo dobrze rozpuszczalnego w wodzie, dichlorku N-oktylo-N,N-bis{2-[3-(trimetyloamonioprotyloamido)etylo]aminy w postaci nieznacznie zabarwionej pastowatej masy. Wzór sumaryczny  $C_{26}H_{57}N_5O_2Cl_2$ . Widmo  $^1H$  NMR (roztwór w  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm] (wartości przesunięcia chemicznego względem standardu tetrametylosilanu): 0,88 (tryplet, 3H,  $J = 6,5$  [Hz],  $CH_3(CH_2)_5CH_2CH_2N$ ); 1,25 - 1,32 (multiplet, 10H,  $CH_3(CH_2)_5CH_2CH_2N$ ); 1,42 - 1,56 (multiplet, 2H,  $CH_3(CH_2)_5CH_2CH_2N$ ); 2,00 - 2,12 (multiplet, 4H,  $CONHCH_2CH_2CH_2$ ); 2,52 (tryplet, 2H,  $CH_3(CH_2)_5CH_2CH_2N$ ); 2,61 (tryplet, 4H,  $NCH_2CH_2CO$ ); 2,84 (tryplet, 4H,  $NCH_2CH_2CO$ ); 3,35 (singlet, 18H,  $N(CH_3)_3$ ); 3,65 - 3,74 (multiplet, 8H,  $CONHCH_2CH_2CH_2$ ); 8,60 (multiplet, 2H,  $CONHCH_2CH_2CH_2$ ). Napięcie powierzchniowe 0,1 i 0,01%-wagowo wodnych roztworów w temperaturze 25°C wynosi, odpowiednio, 37,7 i 61,2 mN/m. Pomiary: rezystancji powierzchniowej,  $R_s$ , potencjału indukowanego,  $U_{ind.}$ , oraz czasu półzaniku ładunku,  $\tau_{1/2}$ , określone dla folii polietylenowej LDPE o nazwie handlowej MALEN-E FGX (grubość folii 0,18 [mm], producent: Basel Orlen Polyolefms, Polska) antystatyzowanej powierzchniowo uzyskaną dwufunkcyjną czwartorzędową solą amoniową zgodnie z procedurą opisaną w publikacji J. Pemak, A. Czepukowicz, R. Poźniak, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 2379-2383 (2001), wykazały wartości, odpowiednio,  $5,2 \cdot 10^7$  [ $\Omega$ ], 280 [V] i 0,35 [s]. Analogiczne pomiary wykonane dla antystatyzowanej powierzchniowo włókniny polipropylenowej o nazwie handlowej WIGOFIL o gramaturze 150 g/m<sup>2</sup> (produkcji Wigolen, Polska) wykazały wartości, odpowiednio,  $4,0 \cdot 10^7$  [ $\Omega$ ], 135 [V] oraz ok. 0 [s]. Uzyskane wyniki świadczą o bardzo dobrych właściwościach antyelektrostatycznych wytworzonej dwufunkcyjnej czwartorzędowej soli amonowej, według kryteriów oceny właściwości antystatycznych przedstawionych w publikacji R. Poźniak, A. Pasternak, Materiały III Sympozjum EL-TEX'98, Wyd. Inst. Włókiennictwa w Łodzi, Łódź, 1998.

#### Przykład II

Do roztworu 7,9 g (0,050 mola) decyloaminy w 50 ml alkoholu metylowego wprowadza się 27,6 g (0,100 mola) chlorku (3-akrylamidopropyl)trimetyloamoniowego w postaci 75%-wagowo wodnego roztworu. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze około 40°C przez okres 3 dni. Po odparowaniu wody i alkoholu metylowego surowy produkt oczyszcza się przez kilkukrotną ekstrakcję heksanem. Po oddzieleniu heksanu produkt suszy się w temperaturze pokojowej uzyskując 20,0 g (71,0%-wagowo) czystego, bardzo dobrze rozpuszczalnego w wodzie, dichlorku N-decylo-N,N-bis{2-[3-(trimetyloamonioprotyloamido)etylo]aminy w postaci nieznacznie zabarwionej pastowatej masy. Wzór sumaryczny  $C_{28}H_{61}N_5O_2Cl_2$ . Napięcie powierzchniowe 0,1 i 0,01%-wagowo wodnych roztworów w temperaturze 25°C wynosi, odpowiednio, 39,1 i 37,1 mN/m. Pomiary: rezystancji powierzchniowej,  $R_s$ , potencjału indukowanego,  $U_{ind.}$ , oraz czasu półzaniku ładunku,  $\tau_{1/2}$ , dla folii polietylenowej LDPE oraz włókniny polipropylenowej, określone metodą jak w przykładzie I, wykazały wartości, odpowiednio,  $3,7 \cdot 10^8$  [ $\Omega$ ], 410 [V] i 0,50 [s] oraz  $7,5 \cdot 10^7$  [ $\Omega$ ], 125 [V] i ok. 0 [s]. Uzyskane wyniki świadczą o bardzo dobrych właściwościach antyelektrostatycznych wytworzonej dwufunkcyjnej czwartorzędowej soli amoniowej, według kryterium oceny jak w przykładzie I.

#### Przykład III

Do roztworu 12,1 g (0,050 mola) heksadecyloaminy w 50 ml alkoholu metylowego wprowadza się 27,6 g (0,100 mola) chlorku (3-akrylamidopropyl)trimetyloamoniowego w postaci 75%-wagowo wodnego roztworu. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze około 40°C przez okres 3 dni. Po odparowaniu wody i alkoholu metylowego surowy produkt

oczyszcza się przez kilkukrotną ekstrakcję heksanem. Po oddzieleniu heksanu produkt suszy się w temperaturze pokojowej uzyskując 24,6 g (75,0%-wagowo) czystego, bardzo dobrze rozpuszczalnego w wodzie, dichlorku N-heksadecylo-N,N-bis{2-[3-(trimetyloamoniopropylamido)etylo]aminy w postaci nieznacznie zabarwionej pastowatej masy. Wzór sumaryczny  $C_{34}H_{73}N_5O_2Cl_2$ . Widmo  $^1H$  NMR (roztwór w  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm] (wartości przesunięcia chemicznego względem standardu tetrametylosilanu): 0,88 (tryplet, 3H,  $J = 6,5$  [Hz],  $CH_3(CH_2)_{13}CH_2CH_2N$ ); 1,23 - 1,35 (multiplet, 26H,  $CH_3(CH_2)_{13}CH_2CH_2N$ ); 1,42 - 1,56 (multiplet, 2H,  $CH_3(CH_2)_{13}CH_2CH_2N$ ); 2,50 (tryplet,  $J = 6,5$  [Hz], 2H,  $CH_3(CH_2)_{13}CH_2CH_2N$ ); 2,59 (tryplet,  $J = 6,5$  [Hz], 4H,  $NCH_2CH_2CO$ ); 2,87 (tryplet,  $J = 6,5$  [Hz], 4H,  $NCH_2CH_2CO$ ); 2,05 - 2,15 (multiplet, 4H,  $CONHCH_2CH_2CH_2$ ); 3,70 - 3,82 (multiplet, 8H,  $CONHCH_2CH_2CH_2$ ); 8,60 (multiplet, 2H,  $CONHCH_2CH_2CH_2$ ); 3,36 (singlet, 18H,  $N(CH_3)_3$ ). Napięcie powierzchniowe 0,1 i 0,01%-wagowo wodnych roztworów w temperaturze 25°C wynosi, odpowiednio, 43,8 i 53,7 mN/m. Pomiary: rezystancji powierzchniowej,  $R_s$ , potencjału indukowanego,  $U_{ind}$ , oraz czasu półzaniku ładunku,  $\tau_{1/2}$ , dla folii polietylenowej LDPE oraz włókniny polipropylenowej, określone metodą jak w przykładzie I, wykazały wartości, odpowiednio,  $3,2 \cdot 10^9$  [ $\Omega$ ], 60 [V] i 0,25 [s] oraz  $7,8 \cdot 10^8$  [ $\Omega$ ], 180 [V] i ok. 0 [s]. Uzyskane wyniki świadczą o bardzo dobrych właściwościach antyelektrostatycznych wytworzonej dwufunkcyjnej czwartorzędowej soli amoniowej, według kryterium oceny jak w przykładzie I.

#### Przykład IV

Do roztworu 9,96 g (0,037 mola) oktadecyloaminy w 50 ml alkoholu metylowego wprowadza się 20,40 g (0,074 mola) chlorku (3-akrylamidopropyl)trimetyloamoniowego w postaci 75%-wagowo wodnego roztworu. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze około 40°C przez okres 3 dni. Po odparowaniu wody i alkoholu metylowego surowy produkt oczyszcza się przez kilkukrotną ekstrakcję heksanem. Po oddzieleniu heksanu produkt suszy się w temperaturze pokojowej uzyskując 20,2 g (80,0%-wagowo) czystego, umiarkowanie rozpuszczalnego w wodzie, dichlorku N-oktadecylo-N,N-bis{2-[3-(trimetyloamoniopropylamido)etylo]aminy w postaci nieznacznie zabarwionej pastowatej masy. Wzór sumaryczny  $C_{36}H_{77}N_5O_2Cl_2$ . Widmo  $^1H$  NMR (roztwór w  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm] (wartości przesunięcia chemicznego względem standardu tetrametylosilanu): 0,88 (tryplet, 3H,  $J = 6,5$  [Hz],  $CH_3(CH_2)_{15}CH_2CH_2N$ ); 1,25 - 1,38 (multiplet, 30H,  $CH_3(CH_2)_{15}CH_2CH_2N$ ); 1,38 - 1,52 (multiplet, 2H,  $CH_3(CH_2)_{15}CH_2CH_2N$ ); 2,02 - 2,12 (multiplet, 4H,  $CONHCH_2CH_2CH_2$ ); 2,48 (tryplet, 2H,  $CH_3(CH_2)_{15}CH_2CH_2N$ ); 2,58 (tryplet, 4H,  $NCH_2CH_2CO$ ); 2,85 (tryplet, 4H,  $NCH_2CH_2CO$ ); 3,35 (singlet, 18H,  $N(CH_3)_3$ ), 3,62 - 3,74 (multiplet, 8H,  $CONHCH_2CH_2CH_2$ ); 8,60 (multiplet, 2H,  $CONHCH_2CH_2CH_2$ ). Pomiary: rezystancji powierzchniowej,  $R_s$ , potencjału indukowanego,  $U_{ind}$ , oraz czasu półzaniku ładunku,  $\tau_{1/2}$ , dla folii polietylenowej LDPE oraz włókniny polipropylenowej, określone metodą jak w przykładzie I, wykazały wartości, odpowiednio,  $3,2 \cdot 10^9$  [ $\Omega$ ], 80 [V] i 0,25 [s] oraz  $7,1 \cdot 10^8$  [ $\Omega$ ], 35 [V] i ok. 0 [s]. Uzyskane wyniki świadczą o bardzo dobrych właściwościach antyelektrostatycznych wytworzonej dwufunkcyjnej czwartorzędowej soli amoniowej, według kryterium oceny jak w przykładzie I.

#### Przykład V

Do roztworu 11,2 g (0,0408 mola) chlorku (3-akrylamidopropyl)trimetyloamoniowego (użytego w postaci 75%-wagowo wodnego roztworu) w 40 ml alkoholu metylowego wprowadza się 11,6 g (0,0408 mola) N-metylo-N-oktadecyloaminy. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze około 40°C przez okres 3 dni okresowo ją mieszając. Po odparowaniu wody i alkoholu metylowego surowy produkt oczyszcza się przez kilkukrotną ekstrakcję heksanem. Po oddzieleniu heksanu produkt suszy się w temperaturze pokojowej uzyskując 14,0 g (70,0%-wagowo) czystego, umiarkowanie rozpuszczalnego w wodzie, chlorku 3-[[2-(N-metylo-N-oktadecyloamino)etylo]amido]propylotrimetyloamoniowego w postaci bezbarwnego i bezpostaciowego ciała stałego. Wzór sumaryczny  $C_{28}H_{60}N_3OCl$ . Widmo  $^1H$  NMR (roztwór w  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm] (wartości przesunięcia chemicznego względem standardu tetrametylosilanu): 0,86 (tryplet, 3H,  $J = 6,5$  [Hz],  $CH_3(CH_2)_{15}CH_2CH_2N$ ); 1,20 - 1,32 (multiplet, 30H,  $CH_3(CH_2)_{15}CH_2CH_2N$ ); 1,35 - 1,50 (multiplet, 2H,  $CH_3(CH_2)_{15}CH_2CH_2N$ ); 2,00 - 2,10 (multiplet, 2H,  $CONHCH_2CH_2CH_2$ ); 2,20 (singlet, 3H,  $CH_3N$ ); 2,34 (tryplet, 2H,  $CH_3(CH_2)_{15}CH_2CH_2N$ ); 2,39 (tryplet, 2H,  $NCH_2CH_2CO$ ); 2,63 (tryplet, 2H,  $NCH_2CH_2CO$ ); 3,39 (singlet, 9H,  $N(CH_3)_3$ ); 3,48 - 3,60 (multiplet, 4H,  $CONHCH_2CH_2CH_2$ ), 8,45 (multiplet, 1H,  $CONHCH_2CH_2CH_2$ ).

#### Przykład VI

Do roztworu 8,50 g (0,032 mola) heksadecyloaminy w 25 ml propan-2-olu wprowadza się 15,4 g (0,064 mola) chlorku [2-(akryloiloxy)etylo]trimetyloamoniowego w postaci 80%-wagowo wodnego

roztworu. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze pokojowej intensywnie mieszając przez okres 24 godz. Po odparowaniu wody i propan-2-olu uzyskuje się 18,5 g (92%-wagowo) surowego produktu, który oczyszcza się przez ekstrakcję heksanem. Po oddzieleniu heksanu i wysuszeniu w temperaturze pokojowej uzyskuje się 17,0 g (85%-wagowo) czystego, dobrze rozpuszczalnego w wodzie dichlorku N-heksadecylo-N,N-bis{2-[2-(trimetyloamonio)etoksykarbonylo]etylo}aminy w postaci bezbarwnej pastowatej masy. Wzór sumaryczny  $C_{32}H_{67}N_3O_4Cl_2$ . Widmo  $^1H$  NMR (roztwór w  $CDCl_3$ ),  $\delta$  [ppm] (wartości przesunięcia chemicznego względem standardu tetrametylosilanu): 0,88 (tryplet, 3H,  $J = 6,5$  [Hz],  $CH_3(CH_2)_{13}CH_2CH_2N$ ); 1,20 - 1,50 (multiplet, 28H,  $CH_3(CH_2)_{14}CH_2N$ ); 2,44 (tryplet, 2H,  $CH_3(CH_2)_{14}CH_2N$ ); 2,54 (tryplet, 4H,  $NCH_2CH_2COO$ ); 2,78 (tryplet, 4H,  $NCH_2CH_2COO$ ); 3,46 (singlet, 18H,  $N(CH_3)_3$ ); 4,02 (tryplet, 4H,  $COOCH_2CH_2N$ ); 4,60 (tryplet, 4H,  $COOCH_2CH_2N$ ). Napięcie powierzchniowe 0,1 i 0,01%-wagowo wodnych roztworów w temperaturze 25°C wynosi, odpowiednio, 40,2 i 37,8 mN/m.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe mono- lub dwufunkcyjne powierzchniowo aktywne czwartorzędowe chlorki amoniowe o wzorze ogólnym 1, w którym **R** oznacza prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy  $C_nH_{2n+1}$ , a **n** zawiera się w granicach od 8 do 18, **R**<sup>1</sup> stanowi  $CH_3$  i **z** oznacza 1 dla związków monofunkcyjnych lub **R**<sup>1</sup> stanowi atom wodoru i **z** oznacza 2 dla związków dwufunkcyjnych, **X** stanowi -NH-lub -O-, a **y** oznacza 2 lub 3.

2. Sposób wytwarzania mono lub dwufunkcyjnych powierzchniowo aktywnych czwartorzędowych chlorków amoniowych o wzorze ogólnym 1, w którym **R** stanowi prosty lub rozgałęziony łańcuch alkilowy  $C_nH_{2n+1}$ , a **n** zawiera się w granicach od 8 do 18, **R**<sup>1</sup> stanowi  $CH_3$  i **z** oznacza 1 dla związków monofunkcyjnych lub **R**<sup>1</sup> stanowi atom wodoru i **z** oznacza 2 dla związków dwufunkcyjnych, **X** stanowi -NH- lub -O-, a **y** oznacza 2 lub 3, **znamienny tym**, że polega na reakcji drugorzędowych amin alifatycznych o wzorze ogólnym 2, w którym **R** ma podane wyżej znaczenie natomiast **R**<sup>1</sup> stanowi  $CH_3$  lub pierwszorzędowych amin alifatycznych o wzorze ogólnym 2, w którym **R** ma podane wyżej znaczenie natomiast **R**<sup>1</sup> stanowi atom wodoru z pochodnymi kwasu akrylowego o wzorze ogólnym 3, w którym **X** i **y** mają podane wyżej znaczenia, w temperaturze pokojowej lub podwyższonej i w atmosferze gazu obojętnego, a uzyskane mono- lub dwufunkcyjne powierzchniowo aktywne chlorki amoniowe, oczyszcza się ewentualnie znanymi sposobami.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że temperatura reakcji zawiera się w granicach od temperatury pokojowej do 50°C.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosunek molowy drugorzędowej aminy alifatycznej do pochodnej kwasu akrylowego dla związków monofunkcyjnych wynosi 1:1.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosunek molowy pierwszorzędowej aminy alifatycznej do pochodnej kwasu akrylowego dla związków dwufunkcyjnych wynosi 1:2.

6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w roztworze alkoholu metylowego lub propanolu-2 i w atmosferze gazu obojętnego.

