

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE A01m, 9/02
OPIS PATENTOWY

Nr 29430.

Kl.-

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

45L, 9/02

Sposób zabezpieczania przed szkodnikami wszelkiego rodzaju materiału włóknistego, zawierającego keratynę.

Zgłoszono 2 września 1937 r.

Udzielono 4 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 3 września 1936 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu zabezpieczania wszelkiego rodzaju materiału od uszkodzeń czynionych przez mole i inne podobne szkodniki.

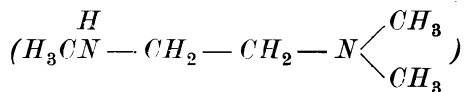
Wynalazek niniejszy polega, biorąc ogólnie, na wprowadzaniu do takiego materiału cyklicznego związku organicznego zawierającego grupy aromatyczne i heterocykliczne podstawione grupą posiadającą czwartorzędowy atom azotu. W związkach, przeznaczonych do użycia według wynalazku niniejszego, podstawnik ten może zawierać jeden albo więcej atomów węgla, a wiązanie między węglami może być przerwane innymi atomami i (albo) grupami różnych atomów, np. O, S, SO₂, N, P itd. Ponadto związki te mogą być

podstawione w jakikolwiek pożądanym sposobie, np. chlorowcem, grupami wodorotlenowymi, aminowymi, sulfonowymi, sulfoestrowymi, karboksylowymi, eterowymi lub tio-eterowymi itd; związki te mogą zawierać również więcej, niż jedną resztę czwartorzędowej zasady amonowej. Prócz tego okazało się, że szczególnie odpowiednie są takie związki, które dzięki swemu większemu ciężarowi cząsteczkowemu wykazują większe powinowactwo względem materiału, który ma być chroniony. W tym celu najlepiej jest stosować związki, które zawierają, jako jeden z podstawników przy azocie czwartorzędowym, rodnik alifatyczny o co najmniej 6 atomach węgla w cząsteczce.

Najodpowiedniejsze związki, przeznaczone do użytku według wynalazku niniejszego, można otrzymywać wprowadzając pochodne dwufenylu, takie jak 4 - hydroksydwufenyl, w reakcję z jednochlorotrójetyloaminą, a następnie działając na otrzymane produkty chlorkiem jednochlorobenzylowym, tak iż w rezultacie tworzą się czwartorzędowe związki amonowe. W ten sposób otrzymuje się substancję dobrze chroniącą materiały przeciwko szkodnikom włókienniczym i wykazującą powinowactwo względem włókna. Zamiast 4 - hydroksydwufenylu można również w taki sam sposób wprowadzać w reakcję 4 - aminodwufenyl z jednochlorotrójetyloaminą i przekształcać otrzymany produkt, jak opisano powyżej, w związek czwartorzędowy. Chlorotrójetyloaminę można np. zastąpić również 1,3 - jednochloropropylaaminą, a w celu dalszego przekształcenia tego związku na czwartorzędowy związek amonowy można również stosować siarczan dwuetylu, siarczan dwumetylu albo inne odpowiednie środki alkylujące. Zamiast chlorku jednochlorobenzylowego można również stosować haloidki inaczej podstawione.

Zamiast pochodnych dwufenylu można także stosować np. pochodne dwufenylometanu, trójfenylometanu albo związki heterocykliczne, np. produkt kondensacji 1 mola dwuetyloamino - 2' - hydroksy - 3',5' - dwuchlorodwufenylometanu z jednochlorotrójetyloaminą, przeprowadzony w czwartorzędowy związek amonowy za pomocą siarczanu dwumetylu, produkt kondensacji 1 mola soli sodowej kwasu 2'' - sulfonowego 2,2' - dwuhydroksy - 3,3', 5,5', 4'' - pięcioklorotrójfenylometanu z 2 molami jednochlorotrójetyloaminy, przeprowadzony w czwartorzędowy związek amonowy za pomocą siarczanu dwumetylu albo chlorku dwuchlorobenzylowego, amidy wytworzone z podstawionych kwasów sulfonowych trójfenylometanu oraz podstawio-

nych alkylenodwuamin i przeprowadzone w czwartorzędowe związki amonowe przy aminowym atomie azotu, np. amid, wytworzony z *N*-metylo-*N'*-dwumetylo (lub dwuetylo)-etylenodwuaminy



i przeprowadzony w sól czwartorzędowej zasady amonowej za pomocą dwumetylo-siarczanu.

Spośród związków heterocyklicznych można podać związki typu trójfenylometanowego, np. produkty kondensacji izatyny z podstawionymi fenolami; produkty te łączy się za pośrednictwem atomu azotu izatyny z jednochlorotrójetyloaminą i następnie tak otrzymany związek przeprowadza się w czwartorzędowe związki amonowe przy aminowym atomie azotu.

W podobny sposób można otrzymać produkty bardzo aktywne wprowadzając np. w reakcję jednochlorotrójetyloaminę z amidami kwasowymi i przeprowadzając następnie produkt reakcji w czwartorzędowy związek amonowy. Również i chlorki kwasowe, jako takie, można stosować do tego samego celu, jeżeli wprowadza się je w reakcję z takimi dwuaminami lub wieloaminami, które zawierają w cząsteczce co najmniej jeden atom azotu dający się przeprowadzić w azot czwartorzędowy.

Jeszcze inną grupę związków przeznaczonych do użytku według wynalazku niniejszego stanowią cykliczne związki organiczne o wzorze ogólnym $R.N^{IV}$, w którym *R* oznacza rodnik aralkylowy, N^{IV} zaś — czwartorzędowy atom azotu.

Szczególnie odpowiednie są czwartorzędowe związki aralkyloamonowe podstawione w rodniku arylowym, a spośród nich zwłaszcza chlorowcopochodne związki aralkyloamonowe. Również skuteczne są czwartorzędowe zasady amonowe, pochodne al-

kyłodwuamin, a spośród nich zwłaszcza związki asymetryczne, zawierające w cząsteczce jeden albo dwa rodniki aralkylo- we związane z trzeciorzędowym atomem azotu. Przy użyciu czwartorzędowych związków amonowych zawierających w cząsteczce tylko jeden atom azotu zaleca się stosowanie związków, zawierających w cząsteczce obok rodnika aralkyloowego co najmniej jeden rodnik alkiłowy o 6 lub większej liczbie atomów węgla. Czwartorzędowe związki amonowe opisanego typu można stosować w postaci wolnych zasad albo w postaci ich soli, w szczególności w postaci soli kwasów mineralnych, np. haloidków, zwłaszcza chlorków, bromków i fluorków, dalej siarczanów, sulfonianów oraz innych.

Jako czynniki zabezpieczające od moli można przytoczyć związki następujące.

Chlorek benzylo - dwuetylo - dodecylo - amonowy, chlorek 3,4 - dwuchlorobenzylo - dwuetylo - dodecylo - amonowy, chlorek ksylilo - pirydynowy, chlorek metylo - naftylo - pirydynowy, chlorek bis (3,4 - dwuchlorobenzylo) - nikotynowy, etylosiarczan dwu - (3,4 - dwuchlorobenzylo) - aminoetylotrójetyloamonowy, metylosiarczan (3,4 - dwuchlorobenzylo) - aminoetylo - 3,4' - dwuchlorobenzyłodwumetyloamonowy, dwubromek dwubenzyłodwumetylo - dwu - (3,4 - dwuchlorobenzylo) - trójmetylenodwuamonowy.

Ten szereg odpowiednich związków można przedłużać dowolnie, zwłaszcza mając na względzie, że związki przejściowe, z których się je otrzymuje, są również odpowiednie, jako środki zabezpieczające od moli. Związki takie, nie zawierające jeszcze czwartorzędowego atomu azotu, ujawniają już pewne działanie zabezpieczające przeciwko molom, skórnikom itd. oraz przeciwko rozwojowi bakterii, lecz działanie to potęguje się przez wprowadzenie do tych związków czwartorzędowego atomu azotu. Produkty stosowane według wy-

nalazku wykazują dostateczne zabezpieczające działanie przeciwko molom, nawet przy użyciu ich w bardzo słabym stężeniu. Prócz tego produkty opisanego typu wykazują powinowactwo nie tylko do włókien zwierzęcych, lecz także do włókien roślinnych i tym różnią się korzystnie od znanych środków zabezpieczających od moli, wykazujących powinowactwo jedynie do włókna zwierzęcego. Ta właściwość ma szczególne znaczenie przy traktowaniu materiału otrzymanego z mieszanych włókien pochodzenia zwierzęcego i roślinnego, ponieważ okazało się, że w pewnych warunkach nawet i włókna roślinne mogą być zaatakowane przez mole i inne szkodniki zwierzęce.

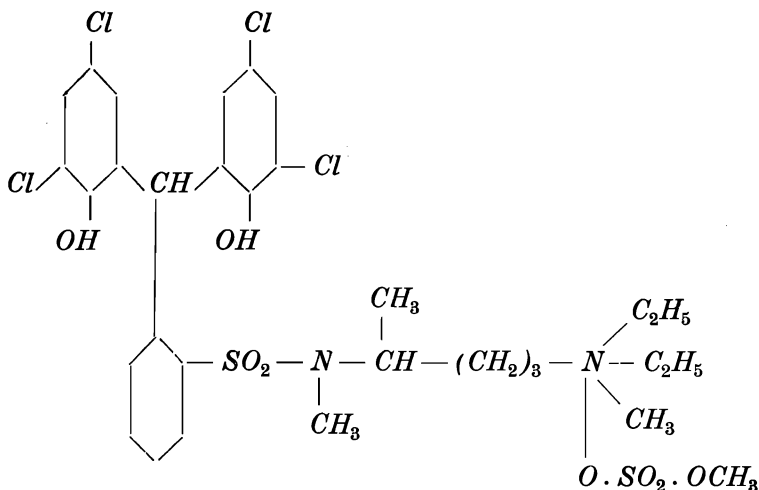
Wynalazek niniejszy można stosować do zabezpieczania wszelkiego rodzaju materiału niszczonego przez mole, skórniki, bakterie i podobne szkodniki zwierzęce; do materiałów tych należą np. wytwory włókiennicze, papier, skóry, skóry wyprawione, futra, pierze itd.

Substancje ochronne według wynalazku niniejszego można stosować w roztworze wodnym, a także w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych. Szczególnie dobre utrwalenie substancji ochronnych na włóknie osiąga się przez prowadzenie obróbki tymi substancjami w wyższych temperaturach, np. w temperaturze wrzenia. Obróbkę tę najlepiej jest połączyć z jednym ze zwykłych zabiegów obróbki materiału włóknistego. Obróbka taka może się odbywać np. podczas procesu barwienia lub płukania w maszynie do ponownego prania, podczas wykańczania albo podczas natłuszczania albo też podczas oczyszczania chemicznego. Roztwory substancji ochronnej można wprowadzać na włókno przez natryskiwanie lub szczotkowanie albo w jakikolwiek inny sposób, umożliwiający równomierne przesylenie materiału substancją ochronną. W niektórych przypadkach korzystnie jest dodawać substan-

eji ochronnej do kąpeli mydlanej albo stosować mydła zawierające pewną ilość substancji ochronnej. Poza tym produkty niniejsze można stosować w mieszaninie ze sobą albo z innymi substancjami zdolnymi do zwalczania szkodników zwierzęcych, jak związkami fluoru, alkaloidami i innymi.

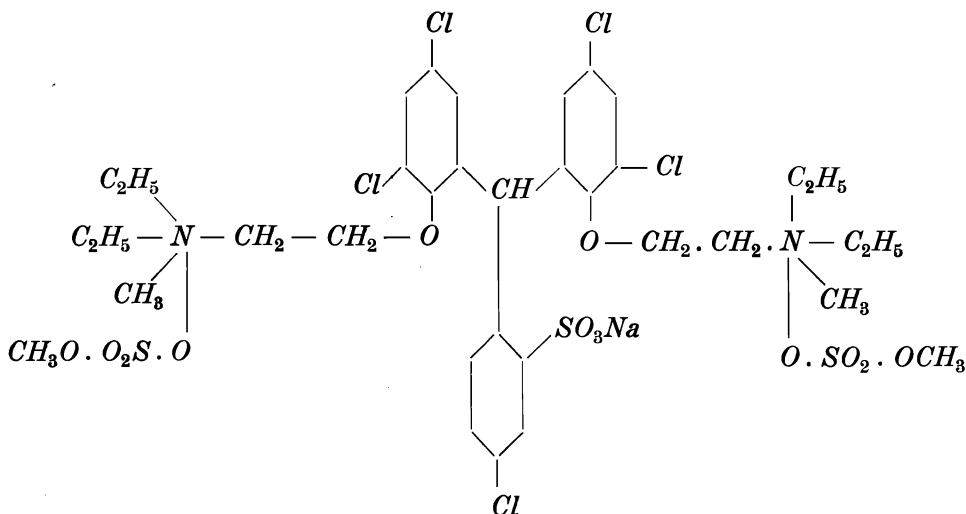
Następujące przykłady służą do wyjaśnienia niniejszego wynalazku nie ograniczając jego zakresu; części oznaczają w nich części wagowe.

Przykład I. Wełnę gotuje się w ciągu godziny w aparacie farbiarskim w kąpeli 1:20, do której dodano 20% siarczanu sodowego i 0,5% związku o wzorze:



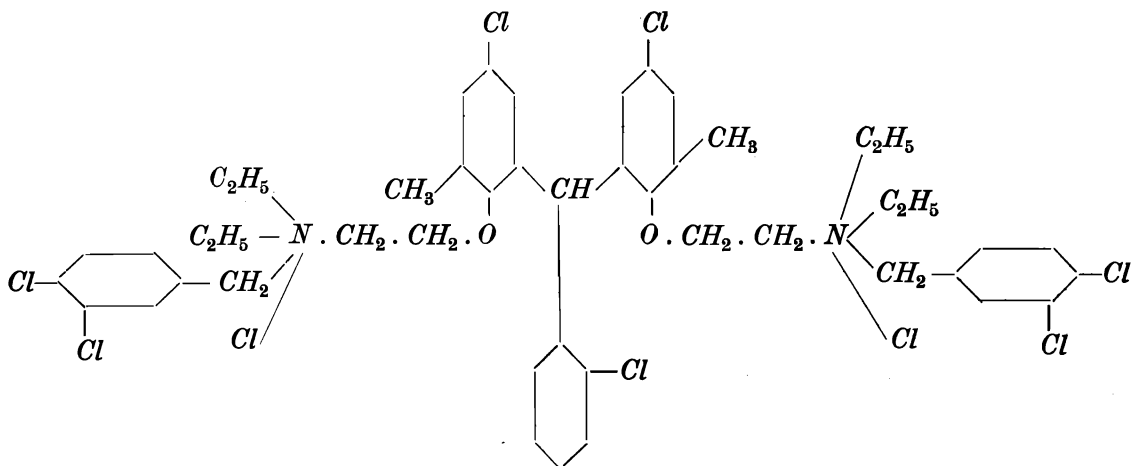
otrzymanego przez połączenie 2'' - sulfamidu - 3,5, 3', 5' - czterochloro - 2,2' - dwuhydroksytrójfenylometanu z metylosiarczanem δ - metyloaminopentylodwuetylo-metyloamonowym. Dzięki takiej obróbce wełna staje się odporna wobec moli.

Przykład II. Mieszaną tkaninę z wełny i sztucznego jedwabiu ze zregenerowanej celulozy poddaje się obróbce w kąpeli 1:30, do której dodano 2% soli sodowej czwartorzędowej zasady amonowej o wzorze:



otrzymanej z soli sodowej 2'' - sulfo - 3,5, 3', 5', 4'' - pięciochloro - 2,2' - bis(dwuetyloaminoetoksy) trójfenylometanu oraz siarczaniu dwumetylu. Po jednogodzinnej obróbce materiału w takiej kąpeli w temperaturze 90 — 95°C zostaje on zabezpieczony przed zniszczeniem przez mole.

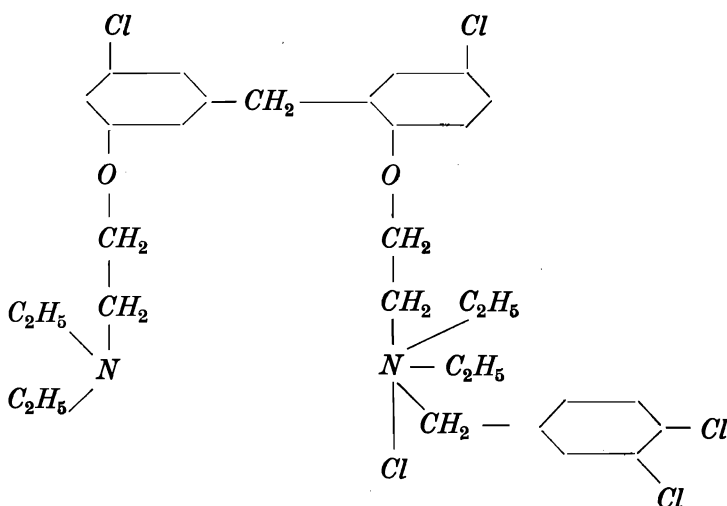
Przykład III. Przędzę wełnianą poddaje się obróbce w ciągu godziny w kąpeli 1:50 w temperaturze 90 — 95°C, przy czym do kąpeli tej dodaje się siarczaniu amonowego i 1,5% chlorku czwartorzędowej zasady amonowej o wzorze:



wytworzonej z 2,2'-bis(dwuetyloaminoetoksy) - 3,3' - dwumetylo - 5,5',2'' - trójkchlorotrójfenylometanu i 2 moli chlorku 3,4-dwuchlorobenzylowego.

nerowanej celulozy poddaje się obróbce w ciągu 3 kwadransów w temperaturze wrzenia w kąpeli zawierającej 0,5% chlorku czwartorzędowej zasady amonowej o wzorze

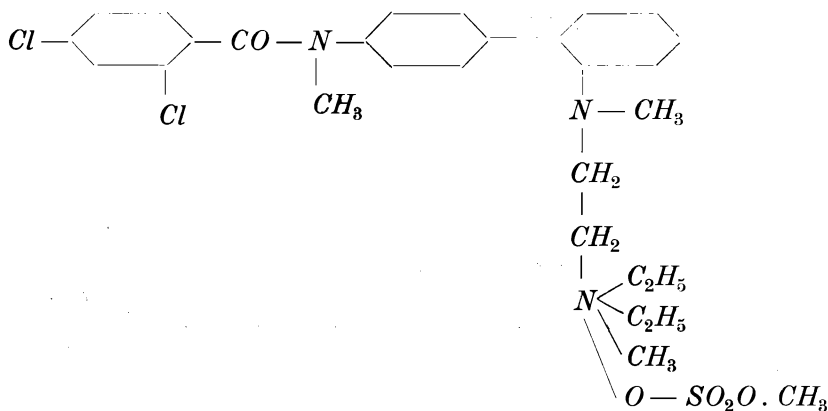
Przykład IV. Włókna cięte ze zrege-



otrzymanego z 2,2' - bis dwuetyloaminoetoksy - 5,5' - dwuchlorodwufenylometanu i 1 mola chlorku 3,4 - dwuchlorobenzylowego.

Materiały poddane takiej obróbce nie są niszczone przez mole.

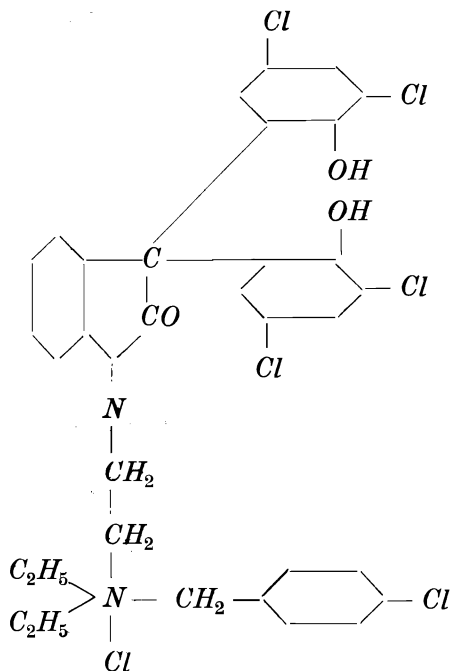
Przykład V. Materiały przeznaczone do obróbki zanurza się lub spryskuje 20%-owym alkoholowym roztworem metylosiarczanu czwartorzędowej zasady amonowej o przypuszczalnym wzorze



otrzymanej z chlorku 2,4 - dwuaminodwufenylo - 2,4 - dwuchlorobenzoylowego, jednochlorotrójetyloaminy oraz siarczanu dwumetylowego. Materiały tak obrobione nie są niszczone przez mole.

Przykład VI. Do miazgi papierowej

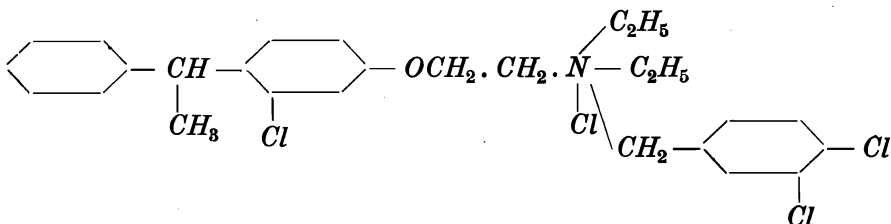
dodaje się 2 — 3 g na litr czwartorzędowego związku amonowego z 3 - bis(3',5' - dwuchloro - 2' - hydroksyfenylo) - 1 - dwuetyloaminoetyloksyindolu i chlorku *p* - chlorobenzylowego o wzorze:



papier wytworzony z tej miazgi jest zabezpieczony przeciwko robactwu lęgnącemu się w papierze, jak karaluchom itd.

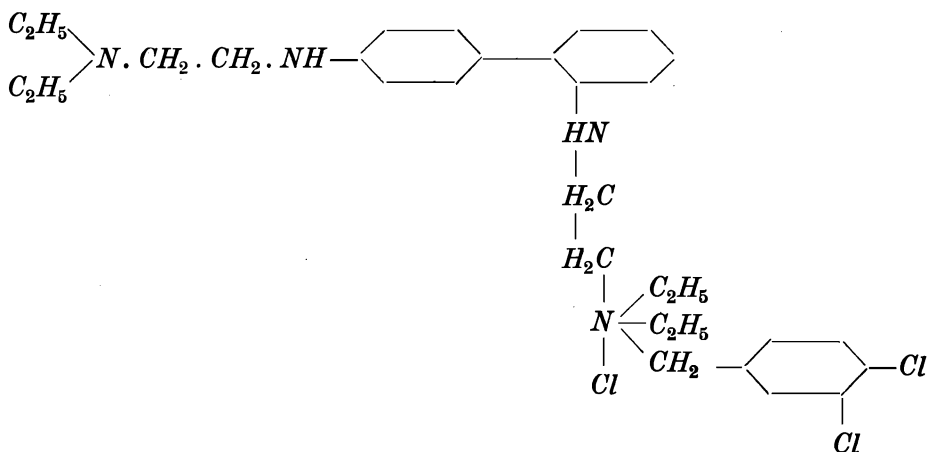
Przykład VII. Wełnę gotuje się w cią-

gu 3 kwadransów w kąpeli, do której dodano 2% chlorku czwartorzędowej zasady amonowej o wzorze:



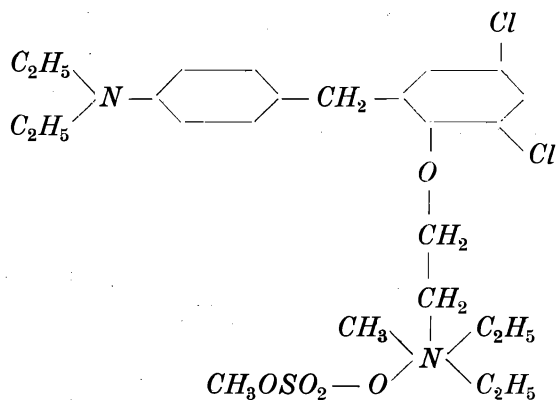
otrzymanej z metylo - 2 - chloro - 4 - dwuetyloaminoetoksydwufenylometanu oraz chlorku 3,4 - dwuchlorobenzylowego. Materiały w ten sposób obrobione nie są niszczone przez mole.

Przykład VIII. Przez obróbkę wełny w temperaturze wrzenia w kąpeli, do której dodano 1% chlorku czwartorzędowej zasady amonowej o przypuszczalnym wzorze:



otrzymanego z 1 mola 2,4' - dwuamino-dwufenylu, 2 moli jednochlorotrójetyloaminy i 1 mola chlorku 3,4 - dwuchlorobenzylowego, nadaje się materiałom odporność na zniszczenie przez mole.

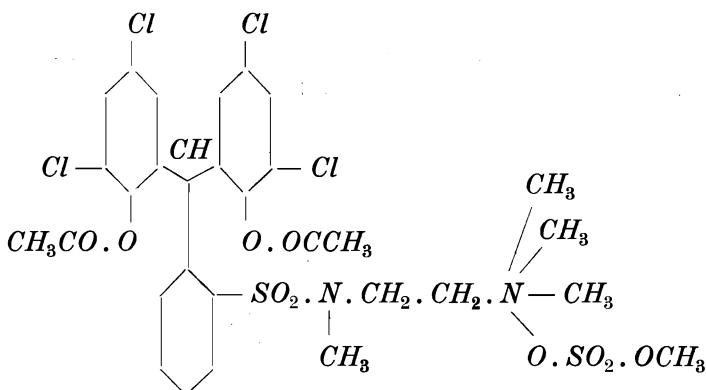
Przykład IX. Włókna cięte poddaje się obróbce w ciągu godziny w temperaturze 60 — 70°C w kąpeli, do której dodano 1,5 — 2% metylosiarczanu czwartorzędowej zasady amonowej o wzorze:



otrzymanego z 4 - dwuetyloamino - 3',5' - dwuchloro - 2' - dwuetyloaminoetoksydwufenylometanu oraz siarcznanu dwumetylowego. Materiały po takiej obróbce nie są niszczone przez mole.

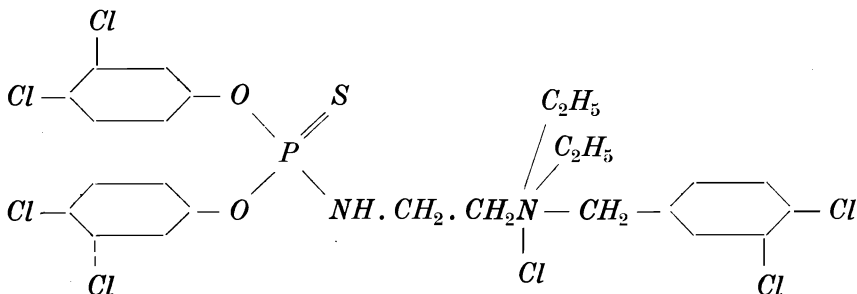
Przykład X. Mieszaną tkaninę z weł-

ny i sztucznego jedwabiu ze zregenerowanej celulozy poddaje się obróbce w ciągu 3 kwadransów w temperaturze 80°C w kąpieli zawierającej 1% metylosiarcznanu czwartorzędowej zasady amonowej o wzorze:



otrzymanego z 2'' - sulfoamido - 3, 5, 3', 5' - czterochloro - 2,2' - dwuacetoksytrójfenylometanu oraz metylosiarcznanu β - metyloaminoetylotrójmetyloamonowego. Materiały stają się dzięki temu odporne na niszczenie przez mole.

Przykład XI. Jeżeli pióra traktuje się w ciągu pół godziny albo trzech kwadransów w temperaturze 30 — 40°C roztworze 6 — 8 g w litrze chlorku czwartorzędowej zasady amonowej o wzorze:



który można otrzymać z 1 mola tiochloro-fosforynu 3, 4, 3', 4' - bis (dwuchlorofe-nylu), 1 mola asymetrycznej dwuetyloety-lenodwuaminy i 1 mola chlorku 3,4 - dwu-chlorobenzylowego, to pióra zabezpiecza się tym sposobem przeciwko zniszczeniu przez mole.

Przykład XII. Sztuki materiału pod-daje się obróbce na maszynie do prania w kąpieli 1:30, do której dodano 3% chlor-ku ksylipirydynowego, w ciągu 3 kwa-dransów w temperaturze 40 — 50°C i wy-kańcza w zwykły sposób. Materiały po-traktowane w ten sposób nie są niszczo-ne przez mole.

Przykład XIII. Wełnę poddaje się ob-róbce w aparacie farbiarskim w kąpieli 1:6, zawierającej 1,5% chlorku 3,4 - dwu-chlorobenzylodwuetylododecyloamonowego przez 3 kwadranse w temperaturze 75°C, odwirowuje i suszy. Wełna obrobiona w ten sposób nie jest niszczona przez mole.

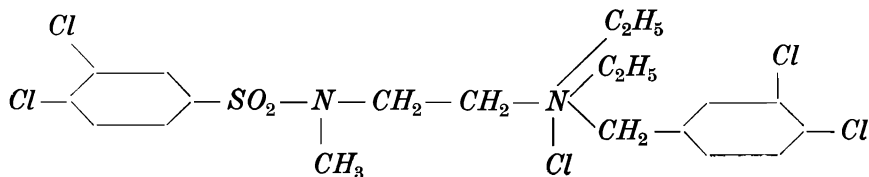
Przykład XIV. Dodając do oleinowe-go środka zmiękczającego, używanego do przędzenia, 10 g (na litr) metylosiarczanu 3,4 - dwuchlorobenzylometyloaminoetylo -

3',4' - dwuchlorobenzylodwumetyloamono-wego nadaje się wełnie, obrobionej tym środkiem, odporność na zniszczenie przez mole.

Przykład XV. Jeżeli nie przedzoną wełnę przeprowadza się na maszynie do ponownego prania w ostatniej kąpieli przez roztwór 8 — 10 g metylosiarczanu dwu(3,4 - dwuchlorobenzyl)aminoetylo-trójetiloamonowego, to wełna taka nie jest niszczona następnie przez mole.

Przykład XVI. Traktowanie kołder wełnianych 2 — 3%-owym roztworem chlorku metylonaftylopirydynowego, np. w chloroformie, zabezpiecza je przeciwko molom po ulotnieniu się chloroformu.

Przykład XVII. Materiał wełniany traktuje się w ciągu pół godziny do 3 kwa-dransów w temperaturze 60°C w kąpieli 1:30, zawierającej 1,5% produktu reak-cji sulfojednometyloamidu kwasu 3,4 - dwuchlorobenzenosulfonowego z jedno-chlorotrójetiloaminą, przekształconego przez połączenie go z chlorkiem 3,4 - dwu-chlorobenzylowym na chlorek czwartorzę-dowej zasady amonowej o wzorze:



Dzięki temu materiał staje się odporny na uszkodzenia czynione przez gąsienice moli.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zabezpieczania przed szkod-nikami wszelkiego rodzaju materiału włók-nistego zawierającego keratynę, znamienny tym, że stosuje się czwartorzędowe związ-ki amonowe, zawierające podstawione lub niepodstawione reszty aralkylowe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że stosuje się czwartorzędowe związki amonowe, zawierające reszty aral-kyłowe podstawione chlorowcem.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, zna-mienny tym, że stosuje się czwartorzędo-we związki amonowe, wywodzące się od etylenodwuaminy.

4. Sposób według zastrz. 3, znamien-ny tym, że stosuje się asymetryczne czwar-torzędowe związki amonowe, wywodzące

się od etylenodwuaminy i zawierające przy trzeciorzędowym atomie azotu jedną albo dwie reszty aralkylowe.

5. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się takie czwartorzędowe związki amonowe, które przy atomie azotu grupy amonowej posiadają co

najmniej jedną resztę alkylową o 6 lub więcej atomach węgla.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.