

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66 397

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.VI.1966 (P 115 353)

Pierwszeństwo: 30.VI.1965 Szwajcaria

Opublikowano: 25.X.1972

Kl. 22h², 1/06

MKP C09g 1/06

UKD

Właściciel patentu: Agripat S. A., Bazylea (Szwajcaria)

Środek do uszlachetniania powierzchni

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do uszlachetniania powierzchni zawierający pochodne trójamino-s-triazyny. Pod pojęciem środków do uszlachetniania powierzchni w niniejszym opisie rozumie się środki stosowane do ochrony i uszlachetniania wszystkich rodzajów powierzchni, przykładowo stosowane do traktowania powierzchni materiałów nieorganicznych, na przykład metalu, kamienia, cegły i tym podobne, powierzchni materiałów organicznych, na przykład drewna, skóry, tworzyw sztucznych jak linoleum i tym podobne oraz materiałów włókienniczych i papieru.

Stwierdzono, że trójamino-triazyny o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza grupę o wzorze 2, w którym R₁ oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, a R oznacza rodnik alkilowy o 10—18 atomach węgla, B oznacza grupę o wzorze 2, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie, lub też oznacza rodnik piperydynowy, 4-metylopiperazynowy lub morfolinowy, C oznacza rodnik pirolidynowy, piperydynowy, 4-metylopiperazynowy, morfolinowy lub sześciometylenoiminowy, grupę o wzorze ogólnym 3, w którym B ma wyżej podane znaczenie, X oznacza rodnik alkiloiminowy lub piperazyndyloxy-1, 4 lub w przypadkach, w których A i B oznaczają grupę o wzorze 2, podstawnik C może oznaczać również grupę o wzorze 4, w którym R₃ i R₄ oznaczają ewentualnie podstawione rodniki alkilowe o 1—20 atomach węgla, doskonale nadają się do stosowania jako składniki środków do uszlachetniania powierzchni.

2

Zwłaszcza odpowiedni jest środek, który jako składnik zawiera związek o ogólnym wzorze 1, w którym A ma znaczenie jak wyżej podano, B oznacza grupę o wzorze 2, w której R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie, lub oznacza rodnik piperydynowy, 4-metylopiperazynowy lub morfolinowy, a C oznacza rodnik piperydynowy, 4-metylopiperazynowy lub morfolinowy lub ugrupowanie o wzorze 3, w którym B i X mają wyżej podane znaczenie lub w przypadku gdy A i B oznaczają grupy o wzorze 2, wówczas C może oznaczać grupę o wzorze 4, w którym R₃ i R₄ mają wyżej podane znaczenie.

Rodniki alkilowe wymienione przy znaczeniach R₃ i R₄ mogą być podstawione atomami chlorowców, na przykład atomami fluoru, chloru lub bromu albo grupami hydroksylowymi. Jako rodnik alkilowy w grupie alkiloiminowej X może występować rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla.

Trójamino-s-triazyny o wzorze 1, w którym dwa rodniki dwuamino-triazyny są połączone poprzez rodnik piperazyndyloxy-1, 4, są związkami znanymi i można je wytworzyć przez reakcję dwóch cząsteczek odpowiednio podstawionej w grupie aminowej 2-chlorowco-4, 6-dwuamino-sym-triazyny z piperazyną, ewentualnie w obecności obojętnego rozpuszczalnika i akceptora protonu w temperaturze 100—200°C, korzystnie w atmosferze gazu obojętnego.

Nowe trójamino-s-triazyny o ogólnym wzorze 5,

w którym A i B mają wyżej podane znaczenie, a C' oznacza rodnik pirolidynowy, piperydynowy, 4-metylopiperazynowy, morfolinowy lub sześciometylenoiminowy lub grupę o wzorze ogólnym 4, w którym B ma wyżej podane znaczenie, a X' oznacza rodnik alkiloiminowy lub w przypadkach, w których A i B oznaczają grupy o wzorze 2, podstawnik C' może oznaczać grupę o wzorze 4, w którym R₃ i R₄ mają wyżej podane znaczenie, można wytworzyć na drodze następujących reakcji chlorku cyjanuru:

a) z 2 molami drugorzędowej aminy zawierającej określone wyżej rodniki R₁ i R₂ lub z jednomolowymi ilościami dwóch różnych drugorzędowych amin zawierających rodniki R₁ i R₂ i 1 molem drugorzędowej aminy zawierającej rodniki R₃ i R₄, lub b) z 2 molami drugorzędowej aminy zawierającej rodniki R₁ i R₂ lub jednomolowymi ilościami dwóch różnych dwurzędowych amin zawierających rodniki R₁ i R₂ i 1 molem pirolidyny, piperydyny, 4-metylopiperazyny, morfoliny lub sześciometylenoiminy lub c) z 1 molem drugorzędowej aminy zawierającej podane wyżej rodniki R₁ i R₂ i 2 molami pirolidyny, piperydyny, 4-metylopiperazyny, morfoliny lub sześciometylenoiminy lub jednomolowymi ilościami dwóch wymienionych zasad heterocyklicznych, lub d) z 1 molem drugorzędowej aminy, zawierającej rodniki R₁ i R₂, 1 molem pirolidyny, piperydyny, 4-metylopiperazyny, morfoliny lub sześciometylenoiminy i 1 molem drugorzędowej aminy zawierającej wyżej podaną grupę o wzorze 6, lub e) z 2 molami drugorzędowej aminy zawierającej różne, wyżej określone rodniki R₁ i R₂ lub jednomolowymi ilościami dwóch różnych drugorzędowych amin, zawierających rodniki R₁ i R₂ i 1 molem drugorzędowej aminy, zawierającej wyżej podaną grupę o wzorze 6. Reakcje te prowadzi się ewentualnie w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika i akceptora protonów. Trójamino-s-triazyny o wzorze ogólnym 1 wykazują całkowicie określone temperatury topnienia i posiadają właściwości wosków i w związku z tym można je stosować zamiast handlowych naturalnych i sztucznych wosków, lub razem z nimi do obróbki i uszlachetniania różnych powierzchni. Trójamino-s-triazyny wykazują właściwości charakterystyczne dla naturalnych wosków, a mianowicie rozpuszczalność w rozpuszczalnikach tłuszczów, mieszalność z naturalnymi i syntetycznymi woskami oraz zdolność tworzenia drobnodispersyjnych emulsji w wodzie z dodatkiem odpowiednich emulgatorów.

Związki te dają powłoki odporne na chemikalia, zwłaszcza na alkalia. Jako woski, pod względem przydatności, dorównują one praktycznie estrom kwasu montanowego.

Środek według wynalazku do uszlachetniania powierzchni otrzymuje się przez zmieszanie jednej lub kilku trójamino-s-triazyn o wzorze ogólnym 1 ze znanymi substancjami nadającymi się do obróbki powierzchniowej. Takimi substancjami są np. naturalne syntetyczne woski, żywice, silikon i tym podobne, poprawiające właściwości fizyczne, jak również rozpuszczalniki, a ponadto nieorganiczne i organiczne wypełniacze, np. krzemiany, zmielone

tworzywa sztuczne, anionowe, kationowe lub niejonowe środki dyspergujące, środki czyszczące, np. mydła naturalne, syntetyczne, substancje powierzchniowo czynne, pigmenty, środki polepszające odporność na światło, różnego rodzaju stabilizatory, inhibitory korozji, substancje zapachowe, barwniki, substancje biocydowe lub środki zawierające substancje biocydowe, np. środki owadobójcze, grzybobójcze, bakterio-bójcze i tym podobne.

Środek według wynalazku do uszlachetniania powierzchni może zawierać jako substancje czynne związki o wzorze 1, w którym podstawniki A, B i C mają znaczenie podane w tablicy.

A	B	C	Temperatura topnienia związku w °C
1	2	3	4
wzór 7	wzór 8	wzór 9	48—51
wzór 7	wzór 7	wzór 8	80—82
wzór 7	wzór 8 7	wzór 9, 10	55—57
wzór 7	wzór 7	wzór 11	66—67
wzór 7	wzór 7	wzór 12	68—70
wzór 7	wzór 7	wzór 13	63—65
wzór 7	wzór 8	wzór 8	90—92
wzór 7	wzór 7	wzór 14	78—80
wzór 7	wzór 7	wzór 15	80—82
wzór 7	wzór 8	wzór 16	76—78
wzór 7	wzór 17	wzór 11	
wzór 18	wzór 19	wzór 12	
wzór 20	wzór 20	wzór 9	
wzór 18	wzór 18	wzór 12	
wzór 17	wzór 17	wzór 8	
wzór 21	wzór 22	wzór 14	
wzór 23	wzór 24	wzór 25	
wzór 26	wzór 27	wzór 28	
wzór 29	wzór 30	wzór 31	
wzór 23	wzór 21	wzór 25	
wzór 32	wzór 33	wzór 34	
wzór 35	wzór 36	wzór 11	
wzór 37	wzór 37	wzór 12	
wzór 38	wzór 39	wzór 40	
wzór 7	wzór 17	wzór 41	
wzór 18	wzór 19	wzór 42	
wzór 39	wzór 38	wzór 43	
wzór 7	wzór 11	wzór 44	
wzór 18	wzór 12	wzór 45	
wzór 24	wzór 12	wzór 46	
wzór 39	wzór 9	wzór 47	
wzór 38	wzór 8	wzór 48	
wzór 24	wzór 28	wzór 49	
wzór 38	wzór 34	wzór 50	
wzór 7	wzór 8	wzór 51	108—112
wzór 7	wzór 7	wzór 52	98—102
wzór 7	wzór 8	wzór 53	145—146
wzór 54	wzór 22	wzór 55	
wzór 20	wzór 18	wzór 56	
wzór 17	wzór 11	wzór 57	
wzór 19	wzór 12	wzór 58	
wzór 20	wzór 12	wzór 59	
wzór 18	wzór 9	wzór 60	
wzór 30	wzór 40	wzór 61	
wzór 7	wzór 14	wzór 62	

1	2	3	4
wzór 19	wzór 28	wzór 63	
wzór 17	wzór 64	wzór 65	

Środek według wynalazku do uszlachetniania powierzchni może być stosowany w postaci aerozoli, roztworów, emulsji półstałych lub stałych past. Może on być stosowany do ochrony i uszlachetniania różnych powierzchni np. jako wosk polyskowy, w tym również do obróbki papieru, na przykład wytwarzanie papieru kalkowego.

W niżej podanych przykładach opisano wytwarzanie środka według wynalazku do uszlachetniania powierzchni, przy czym części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. a) 4,95 części 1,4-bis-[2,4'-dwu-N-metylo-N-n-oktadecyloamino - sym - triazynylo-(6)]-piperazyny, 4,05 części wosku naftowego (temperatura topnienia 86—88°C, liczba kwasowa 13—16, liczba zmydlenia 45—55, penetracja: 4—6 przy 100 g (25°C/5 sek.), 0,63 części emulgatora typu eteru alkoholu tłuszczowego i poliglikolu, 0,54 części oleiny, 0,56 części aminometylopropanolu, 77,89 części wody.

b) 1,20 części żywicy syntetycznej typu żywicy fenolowej modyfikowanej kalafonią, 0,4 części stężonego amoniaku, 8,40 części wody.

c) 0,02 części zwilżacza typu perfluorowanego węglowodoru z grupą nadającą rozpuszczalność 0,40 części fosforanu trój-(butoksyetylu), 0,98 części wody.

Składniki mieszaniny a) z wyjątkiem wody, stapia się w temperaturze 150°C, jednorodny stop chłodzi do temperatury 100—110°C, następnie wprowadza go powoli przy silnym mieszaniu do wrzącej wody. Otrzymaną emulsję chłodzi się do temperatury pokojowej i wprowadza do niej mieszaninę b) i następnie mieszaninę c). Otrzymana emulsja woskowa doskonale nadaje się do pielęgnacji nowoczesnych podłóg, przy czym dla płytek z polichlorku winylu uzyskuje się liczbę polyskową wynoszącą 27,7, zaś przy stosowaniu w celu porównania emulsji wytworzonej według tego przykładu, lecz zastępując wosk według wynalazku woskiem Carnauba uzyskuje się liczbę polyskową wynoszącą 17,7. Ponadto trwałość w emulsji wytwarzanej według niniejszego przykładu przy zastosowaniu substancji według wynalazku jest wyraźnie wyższa od trwałości emulsji z woskiem Carnauba.

Przykład II. a) 2,24 części 1,4-bis-[2'-morfolino-4'-N-metylo-N-n-oktadecyloamino-sym-triazynylo-(6)]-piperazyny, 1,68 części wosku Carnauba, 1,68 części wosku, który stanowią estry kwasu montanowego (temperatura topnienia 80—83°C, liczba kwasowa 20—30, liczba zmydlenia 135—150), 0,44 części emulgatora typu eteru alkoholu tłuszczowego i poliglikolu, 0,40 części oleiny, 0,40 części aminometylopropanolu 33,16 części wody.

b) 16,70 części emulsji polistrenowej zawierającej 36% polimeru, 0,10 części zwilżacza typu estru alkilofenolowopoliglikolowego, 23,20 części wody.

c) 3,00 części żywicy poliestrowej, 1,00 części stężonego amoniaku, 16,00 części wody.

Składniki mieszaniny a), z wyjątkiem wody, stapia się w temperaturze 150°C, jednorodny stop chłodzi do temperatury 100—110°C i następnie wprowadza go powoli mieszając do wrzącej wody.

Otrzymaną emulsję chłodzi się do temperatury pokojowej, po czym dodaje do niej mieszając mieszaninę b) i następnie mieszaninę c).

Otrzymana emulsja wosk — polimer nadaje się doskonale do pielęgnowania nowoczesnych podłóg, dając samopolyskową warstwę, której polysk można podnieść przez polerowanie do liczby 24,3.

Przykład III. a) 4,250 części bis-[2'-N-metylo-N-n-oktadecyloamino - 4' - morfolino-sym-triazynylo-(6)]-etyloaminy, 4,250 części wosku, który stanowią estry kwasu montanowego (temperatura topnienia 80—83°C, liczba kwasowa 20—30, liczba zmydlenia 135—150), 4,250 części wosku naftowego (temperatura topnienia 86—88°C), liczba kwasowa 13—16, liczba zmydlenia 45—55, penetracja 4—6 przy 100 g (25°C/5 sek.), 0,850 części oleiny, 0,765 części emulgatora typu eteru alkoholu tłuszczowego i poliglikolu, 0,680 części aminometylopropanolu, 69,955 części wody.

b) 2,250 części żywicy syntetycznej typu żywicy fenolowej modyfikowanej kalafonią, 0,675 części stężonego amoniaku, 12,075 części wody. Składniki mieszaniny a) z wyjątkiem wody, stapia się w temperaturze 150°C, jednorodny stop chłodzi do temperatury 100—110°C i następnie dodaje powoli mieszając do wrzącej wody. Otrzymaną emulsję chłodzi się do temperatury pokojowej i przy mieszanii wprowadza do niej mieszaninę b).

Otrzymana emulsja woskowa nadaje się doskonale do pielęgnowania nowoczesnych podłóg, przy czym uzyskuje się przy polerowaniu polysk. Pokrycie wytworzone za pomocą emulsji woskowej na płytkach z polichlorku winylu po przemyciu wilgotną ścierką wykazuje wzrost liczby polysku z 29 do 35, natomiast emulsja porównawcza wytworzona podanym sposobem, ale z tą różnicą, że składnik woskowy według wynalazku zastąpiono woskiem Carnauba, daje przy przemyciu powłoki wzrost liczby polyskowej tylko z 29,5 do 30,5.

Przykład IV. 5,0 części 2,4-bis-(N-metylo-N-n-oktadecyloamino)-6-dwuetanoloamino - sym - triazyny rozpuszcza się przy lekkim ogrzewaniu w 95,0 częściach alkoholu izopropylowego, przy czym powstaje klarowny roztwór. Otrzymany roztwór nadaje się doskonale do zmiękczenia materiałów włókienniczych, a zwłaszcza do zmiękczenia stwardniałej po powtórnym myciu frotrowanej tkaniny bawełnianej.

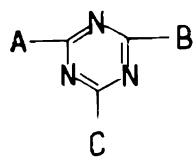
Poddawane myciu sztuki wkłada się na kilka minut do kąpieli zawierającej 1/2 części wyżej podanego roztworu na 100 części wody, po czym wyzima się i zawiesza luźno w celu wyschnięcia. Mocno stwardniałe chropowate bawełniane ręczniki frotowe odzyskują pierwotny miękki i puszysty chwyt.

Zastrzeżenie patentowe

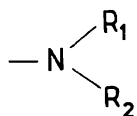
Środek do uszlachetniania powierzchni, znamienny tym, że zawiera co najmniej jedną trójamino-s-triazynę o ogólnym wzorze 1, w którym A

oznacza grupę o wzorze 2, w którym R_1 oznacza rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, R_2 oznacza rodnik alkilowy o 10—18 atomach węgla, B oznacza grupę o wzorze 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, lub oznacza rodnik 5 piperydynowy, 4-metylopiperazynowy, morfolinowy, a C oznacza rodnik pirolidynowy, piperydynowy, 4-metylopiperazynowy, morfolinowy lub sześć-

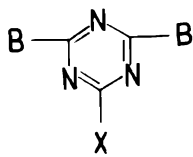
ciometylenoiminowy, grupę o wzorze ogólnym 3, w którym B ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza rodnik alkiloiminowy lub piperazynydylowy-1, 4 lub w przypadku gdy A i B oznaczają grupy o wzorze 2, wówczas podstawnik C może oznaczać grupę o wzorze 4, w którym R_3 i R_4 oznaczają ewentualnie podstawione rodniki alkilowe o 1—20 atomach węgla.



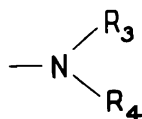
Wzór 1



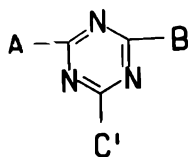
Wzór 2



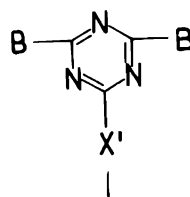
Wzór 3



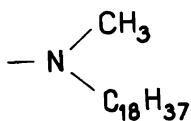
Wzór 4



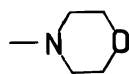
Wzór 5



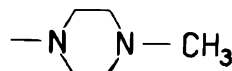
Wzór 6



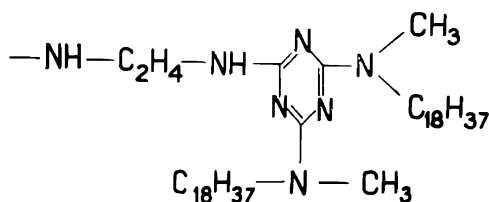
Wzór 7



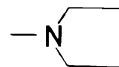
Wzór 8



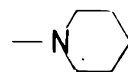
Wzór 9



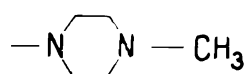
Wzór 10



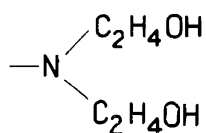
Wzór 11



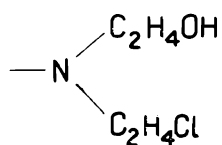
Wzór 12



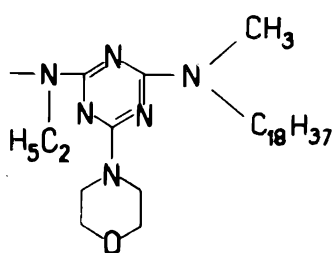
Wzor 13



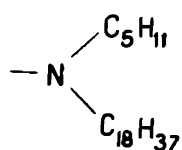
Wzor 14



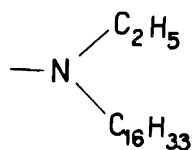
Wzor 15



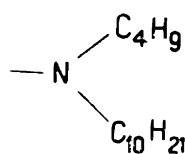
Wzor 16



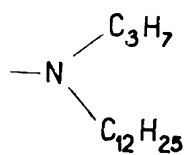
Wzor 17



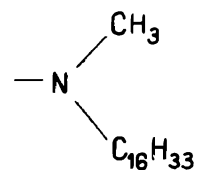
Wzor 18



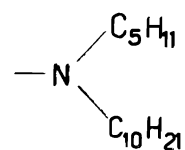
Wzor 19



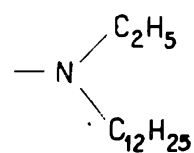
Wzor 20



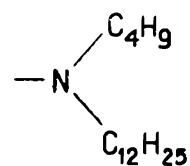
Wzor 21



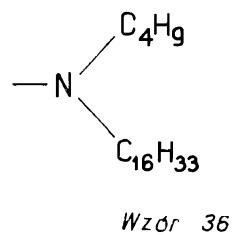
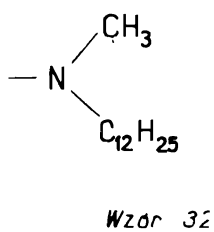
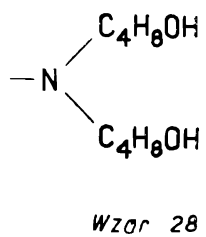
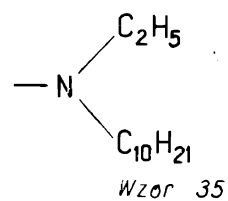
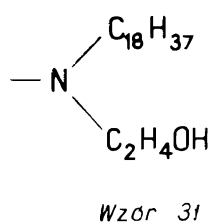
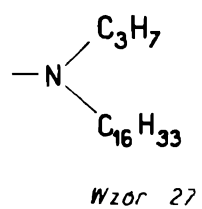
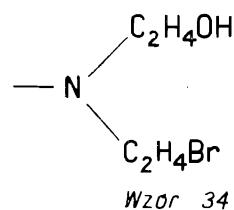
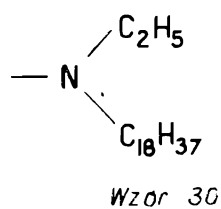
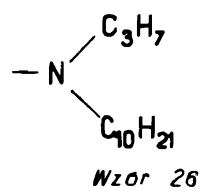
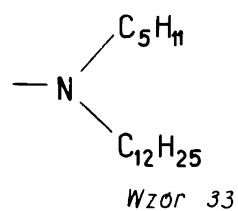
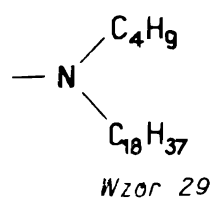
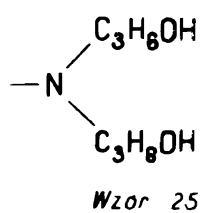
Wzor 22

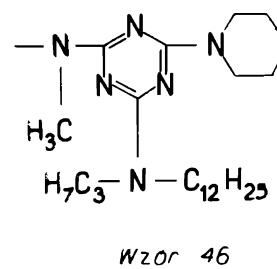
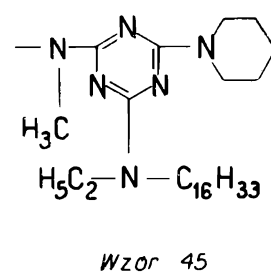
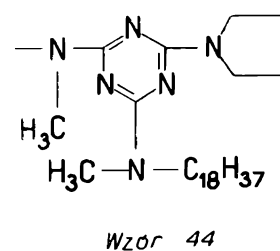
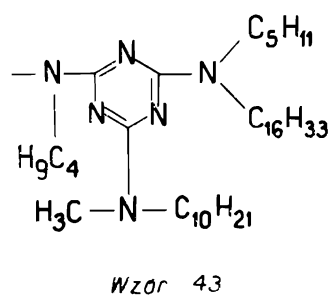
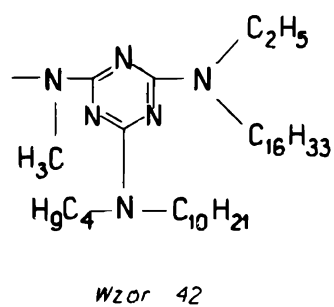
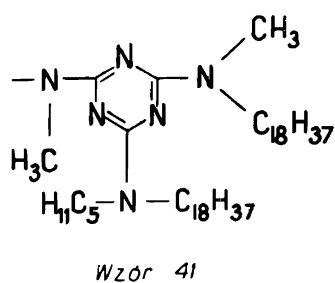
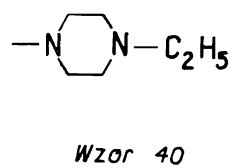
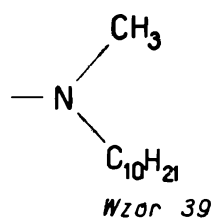
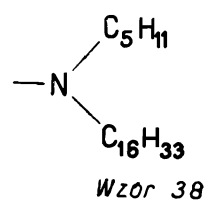
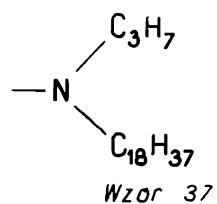


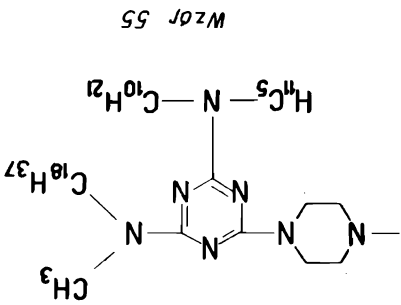
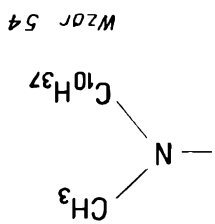
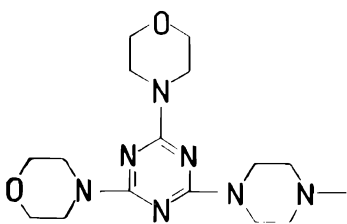
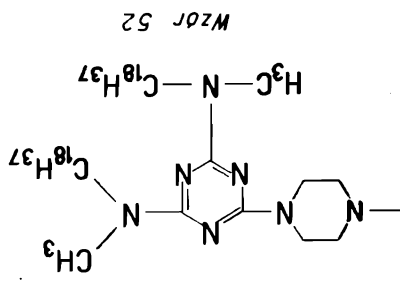
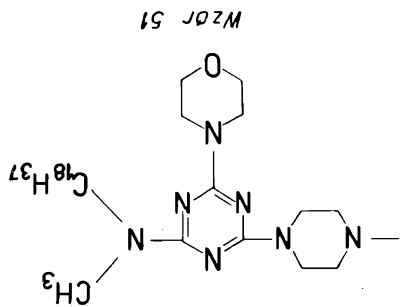
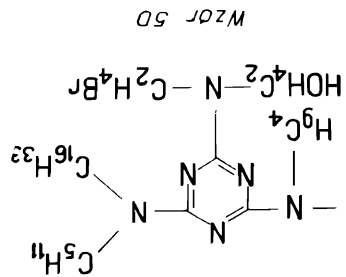
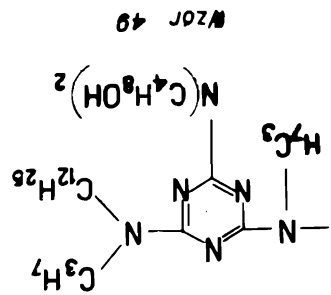
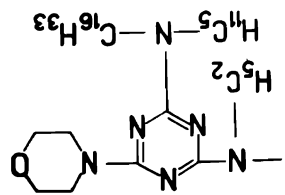
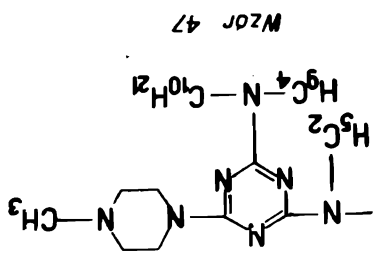
Wzor 23

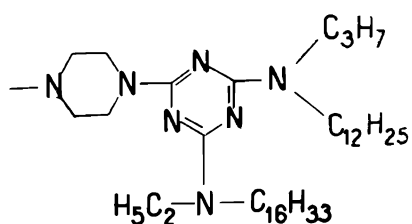


Wzor 24

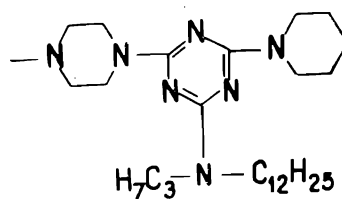




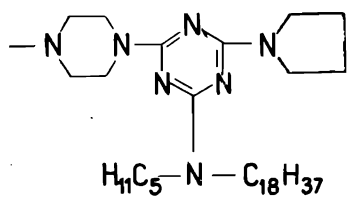




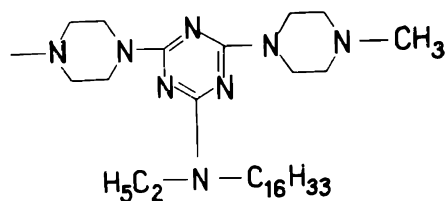
Wzór 56



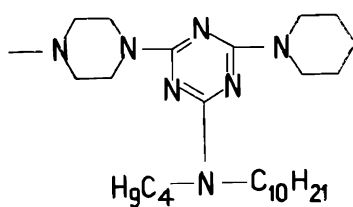
Wzór 59



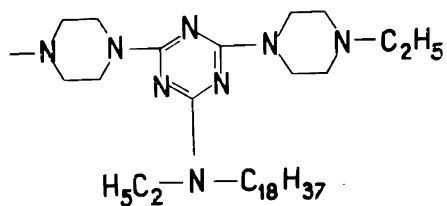
Wzór 57



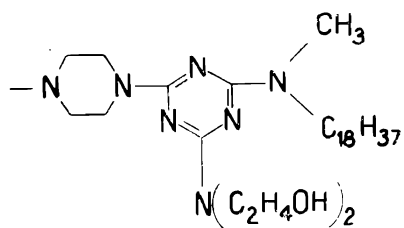
Wzór 60



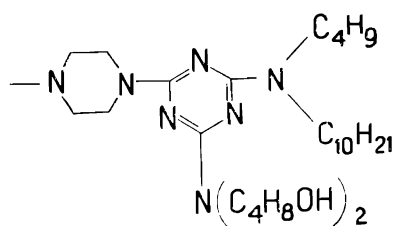
Wzór 58



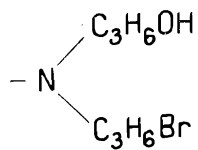
Wzór 61



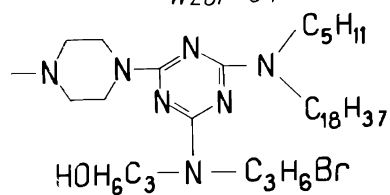
Wzór 62



Wzór 63



Wzór 64



Wzór 65