



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

198387
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 129/00

(22) Přihlášeno 03 12 75

(21) (PV 8194-75)

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 30 08 82

(75)

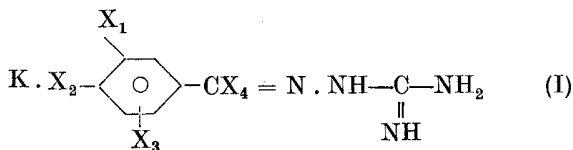
Autor vynálezu

LEMINGER OTAKAR dr. ing., FREIBURG/BREISGAU (NSR), SMRŽ RUDOLF
dr. ing. a ŠPONAR JIŘÍ, ÚSTÍ NAD LABEM (ČSSR)

(54) Soli alifatických hydroxykyselin a benzalaminoguanidinu popřípadě substituovaného

Vynález se týká solí alifatických hydroxykyselin a benzalaminoguanidinu, popřípadě substituovaného, vhodných k použití jako inhibitoru radikálových reakcí a způsobu jejich výroby.

Bylo zjištěno, že nové soli alifatických hydroxykyselin a benzalaminoguanidinu, popřípadě substituovaného, obecného vzorce I,



kde K je ekvivalent kyseliny glykolové, mléčné, tartronové, jablečné nebo vinné,

$\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3$ znamená atom vodíku, skupinu hydroxylovou, metoxylovou, nebo dimethylaminovou,

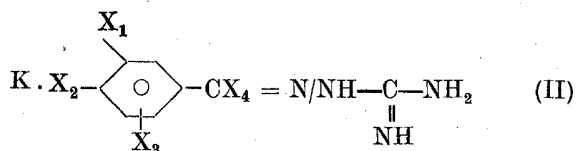
X_4 znamená vodík nebo metylovou skupinu a

$\text{X}_1 + \text{X}_2$ znamená též skupinu $-\text{O}-\text{CH}_2-$ $-\text{O}-$ za vzniku dalšího kruhu.

představují inhibitory radikálových reakcí, které jsou často příčinou destrukce materiálů při technologických procesech, např. bělení syntetických látek peroxidem vodíku.

Sloučeniny obecného vzorce I se vyrábějí způsobem podle vynálezu, jehož podstatou je, že se

nechá reagovat kyselina glykolová, mléčná, tartronová, jablečná nebo vinná a benzalaminoguanidinová složka obecného vzorce II,



kde symboly $\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3, \text{X}_4$ mají výše uvedený význam v prostředí vody nebo polárního rozpouštědla v stechiometrickém poměru při teplotách 15–110 °C, vzniklá sůl hydroxykyseliny a benzalaminoguanidinu, popřípadě substituovaného se izoluje v tuhé krystalické formě o sobě známým způsobem, tj. ochlazením, popřípadě zahuštěním reakčního roztoku filtrací, promytím a vysušením nebo odpařením reakčního roztoku na sušicím zařízení, přednostně na sušicí rozprašovací věži. Tyto soli alifatických hydroxykyselin a benzalaminoguanidinu jako takového nebo substituovaného působí jako inhibitory radikálových reakcí a mohou mít v tomto směru použití. Jako příklad je možno uvést zachování pevnosti polyamidových vláken při bělení peroxidem vodíku: v případě bělení bez přísady těchto sloučenin (výrobků) pevnost polyamidového vlákna klesá o několik desítek procent, v případě přísady těchto sloučenin pak jen o ně-

kolik procent. Také vytvrzování pryskyřic může být usměrněno přísadami popisovaných sloučenin (výrobků).

Příklad 1

Do roztoku 78 hmot. dílů kyseliny glykolové počítané jako 100 %, ve 2000 obj. dílech vody se při 90 °C v malých dávkách během půl hodiny vnese 162 hmot. dílů benzalaminoguanidinu (t. t. 182 °C). Vzniklý roztok se popřípadě za horka zfiltruje. Vychladnutím vyloučené krystaly se odsají, promyjí chladnou vodou a vysuší. Získá se kolem 198 hmot. dílů bezbarvých, jehlicovitých krystalů glykolanu benzalaminoguanidinu, mol. 238,24; t. t. 185 až 186 °C. Zahuštěním filtrátu se získá kolem 30 hmot. dílů dalšího (sekunda) produktu o hustotě tání 150 až 160 °C.

Příklad 2

Stejně jako v příkladu 1 se postupuje s 90,1 hmot. dílu kyseliny d,l-mléčné, počítané jako 100 %, 162 hmot. díly bezalaminoguanidinu a 2000 obj. díly vody. Získají se 102 hmot. díly d,l-mléčnanu benzalaminoguanidinu ve formě bezbarvých protáhlých, jehlicovitých krystalů o t. t. 185 až 187 °C, mol. hmot. 252,27. Matečné louhy poskytnou zahuštěním kolem 30 hmot. dílů sekunda produktu.

Příklad 3

49 hmot. dílů benzalaminoguanidinu a 21 hmot. dílů kyseliny d,l-jablečné se rozmíchá se 750 obj. díly vody, zahřeje se k varu na teplotu 101 °C, až se obě složky rozpustí a popřípadě se za horka zfiltruje. Vychladnutím vyloučené krystaly se odsají, promyjí vodou a vysuší. Získá se kolem 55 hmot. dílů d,l-jablečnanu benzalaminoguanidinu ve formě bezbarvých hranolovitých krystalů o t. t. 202 až 203 °C, mol. hmot. 458,47. Zahuštění filtrátů poskytne kolem 10 hmot. dílů dalšího produktu o t. t. 202 °C.

Příklad 4

Do 600 obj. dílů vody 50 °C teplé se za míchání vnese ve střídavých malých dávkách 40,5 hmot. dílu benzalaminoguanidinu a 19,0 hmot. dílů kyseliny l(+)-vinné. Potom se vyhřeje k mírnému varu na teplotu 101 °C, až se vše rozpustí. Za horka se filtruje, vychladnutím vyloučené krystaly se odsají, promyjí trochou studené vody a vysuší. Získá se 53 hmot. dílů vínanu benzalaminoguanidinu ve formě velkých bezbarvých hranolů o teplotě tání 232 až 233 °C za rozkladu, mol. hmot. 474,472. Zahuštění filtrátů poskytne dalších 5 hmot. dílů sekunda produktu. Látka se rozpouští poměrně dobře v horké vodě, méně dobře ve vodě chladné. V běžných organických rozpouštědlech se rozpouští jen nepatrně.

Příklad 5

Směs 28 hmot. dílů aminoguanidinnitrátu, 31 hmot. dílů vanilínu a 250 obj. dílů vody se zahřeje za míchání na 60 °C, přičiní se 100 obj. dílů 2n-roztoku NaOH, vyhřeje se na 70 až 80 °C, čímž vše vejde do žlutě zbarveného roztoku. Přidá se 15 hmot. dílů kyseliny l(+)-vinné, míchá se ještě

10 minut při 80 °C a ponechá se pak vychladnout. Bílý voluminózní produkt se odsaje, promyje 100 obj. díly vody a popřípadě ještě 100 obj. díly etanolu, načež se vysuší. Získá se 44 hmot. dílů l(+)-vínanu vanilalaminoguanidinu ve formě téměř bílých, tenkých, plstovitě spletených jehliček teploty tání 196 až 199 °C (za tvorby bublinek). Látka se rozpouští jen málo v běžných organických rozpouštědlech, snadno však krystaluje z horké vody.

Příklad 6

17,8 hmot. dílu salicylalaminoguanidinu t. t. 122 °C a 7,6 hmot. dílu kyseliny l(+)-vinné se rozpustí v 270 obj. dílech vody 90 °C teplé za míchání. Při 90 °C se míchá ještě 10 minut, načež se ponechá vychladnout, vyloučený bílý voluminózní produkt se odsaje, promyje asi 100 obj. díly vody a vysuší se. Získá se 22 hmot. dílů bílých plstovitě spletených, vlasových jehliček l(+)-vínanu salicylalaminoguanidinu o t. t. 226 °C (za rozkladu), mol. hmot. 506,472. Produkt se roztíráním silně elektrizuje.

Příklad 7

20,6 hmot. dílu piperonalaminoguanidinu t. t. 201 °C a 7,6 hmot. dílu kyseliny l(+)-vinné se rozpustí v 500 obj. dílech vody při 90 °C, ještě 10 minut se míchá při 90 °C, načež se ponechá vychladnout. Vyloučený voluminózní produkt se odsaje, promyje asi 100 obj. díly vody a vysuší se. Získá se 24 hmot. dílů l(+)-vínanu piperonalaminoguanidinu t. t. 122 °C (za tvorby bublinek), mol. hmot. 562,492.

Příklad 8

35,3 hmot. dílu alfa-methylbenzalaminoguanidinu, t. t. 184 °C, se rozmíchá se 400 obj. díly vody, přičiní se 15,1 hmot. dílu kyseliny l(+)-vinné, zahřeje se k varu na teplotu 101 °C, až vznikne čirý roztok. Vychladnutím vyloučený olej se oddělí a promyje trochou vody. Získá se kolem 41 hmot. dílů l(+)-vínanu alfa-methylbenzalaminoguanidinu ve formě nažloutlého hustého oleje.

Příklad 9

20,5 hmot. dílu p-dimethylaminobenzalaminoguanidinu t. t. 163 °C se pomalu vnese za míchání do roztoku 76 hmot. dílů kyseliny l(+)-vinné v 1500 obj. dílech vody o teplotě asi 60 °C. Vyhřeje se za míchání na 90 až 95 °C, až se vše rozpustí, podle potřeby se za horka zfiltruje. Vychladnutím vyloučené krystaly se odsají, promyjí malým množstvím vody a vysuší se. Získá se tak 22 hmot. dílů vínanu p-dimethylaminobenzalaminoguanidinu ve formě bezbarvých lesklých šupinek o t. t. 164 až 166 °C. Matečné louhy poskytnou po zahuštění další podíl produktu.

Příklad 10

Ochrana PAD materiálu při bělení směsných vláken a tkanin peroxidem vodíku v alkalickém prostředí v přítomnosti popsanych výrobků. Bělení se provádí na samotném PAD materiálu (PAD doprovozná tkanina) velikosti 80 × 80 cm (80 × 5 cm pruhy pro trhačí zkoušky).

Použije se lázně o složení:

4 ml 35 % peroxidu vodíku
3 ml 30 % NaOH
0,2 g „Sydex 805,,, tj. MgSiO_3
0,1 g zkoušeného přípravku
0,5 g smáčedla (Spolion 8)

Bělení se provede v lázni 1 : 20, při 90 °C po dobu 45 minut (30 minut při zahřívání trvá, než se dosáhne teploty 90 °C). Po bělení se vymáchá ve vlažné, potom ve studené vodě a nakonec v lázni, slabě okyselené kyselinou octovou. Současně se provádějí srovnávací pokusy, tj. s různými přípravky. Po vysušení tkaniny měří se na prouzcích 80 × 5 cm pevnost a pružnost tkanin trhacím strojem. Čím menší ztráta pevnosti, tím účinnější přípravek.

Účinnost popsaných sloučenin na zachování pevnosti polyamidového vlákna při jeho bělení peroxidem vodíku cestou trhacích zkoušek:

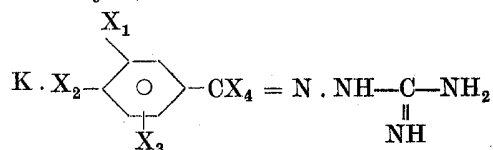
Tato účinnost se vyjadřuje ztrátou pevnosti běleného vlákna v %:

$$\text{Ztráta pevnosti v \%} = \frac{\text{pevnost původ. materiálu} - \text{pevnost zkoušeného vzorku}}{\text{pevnost původního materiálu}}$$

Látka a přísada do bělicí lázně	Ztráta pevnosti vlákna v %
Původní materiál žádná přísada	0
mléčnan benzalaminoguanidinu	1,4
d,1 jablečnan benzalaminoguanidinu	2,7
glykolan benzalaminoguanidinu	3,8
vínan benzalaminoguanidinu	3,3
vínan salicylaminoguanidinu	4,3
vínan vanylaminoguanidinu	4,2
vínan piperonaminoguanidinu	4,4
vínan alfa-methylbenzalaminoguanidinu	3,7
vínan p-dimethylaminobenzalaminoguanidinu	4,8
vínan 4-etoxy-3-metoxybenzalaminoguanidinu	5,0
Žádná přísada do bělicí lázně	13,1

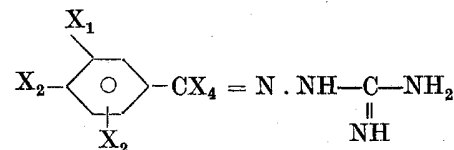
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Soli alifatických hydroxykyselin a benzalaminoguanidinu, popřípadě substituovaného skupinami hydroxylovými, methoxylovými a dimethylaminovými, obecného vzorce



kde K je ekvivalent kyseliny glykolové, mléčné, tartronové, jablečné nebo vinné, X_1 , X_2 , X_3 představují vodík nebo skupinu hydroxylovou, methoxylovou a dimethylaminovou, X_4 představuje vodík nebo methylovou skupinu a $\text{X}_1 + \text{X}_2$ též skupinu $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ za vzniku dalšího kruhu.

2. Způsob přípravy solí podle bodu 1, vyznačený tím, že se nechá reagovat kyselina glykolová, mléčná, tartronová, jablečná nebo vinná a benzalaminoguanidinová složka obecného vzorce



kde symboly mají výše uvedený význam, ve stechiometrickém poměru ve vodném prostředí při 70 až 101 °C a vzniklá sůl hydroxykyseliny a benzalaminoguanidinu, popřípadě benzalaminoguanidinu substituovaného, se izoluje v tuhé krystalické formě.