

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

136 718

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

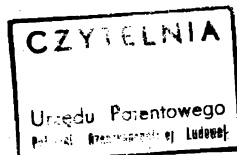
Zgłoszono: 81 07 02 (P. 231989)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 01 17

Opis patentowy opublikowano: 88 01 30

Int. Cl.³ C07C 93/193
C07C 93/233
C07C 101/30



Twórcy wynalazku: Alojzy Kłopotek, Edward Iwańczuk

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych

3 - / N,N - polioksyetyleno - N - alkiloamonio/ - 2 - hydroksypropylo - 1 - meleinianów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych 3-/N,N-polioksyetyleno-N-alkiloamonio/-2-hydroksypropylo-1-meleinianów. Związki te o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza nasycony lub nienasycony łańcuch węglowodorowy o 4 – 36 atomach węgla, x i y są liczbami naturalnymi od 1 do 15, oznaczającymi stopnie N,N-zoksyetylenowania podstawowej aminy, są dotychczas nieznane, jak również nieznane są sposoby ich wytwarzania. Ze względu na charakter dysocjacji elektrolitycznej należą one do klasy amfolytycznych substancji powierzchniowo czynnych.

Znanych jest wiele amfolytycznych związków powierzchniowo czynnych i sposobów ich wytwarzania. Ich własności oraz możliwości praktycznych zastosowań są różne i zależą od rodzaju substratów, warunków środowiskowych, parametrów syntezy i technologii oczyszczania, a ponadto od możliwości ich pełnej realizacji w ograniczonym uwarunkowaniach technicznymi i ekonomicznymi procesie ich otrzymywania.

Z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 727 026, nr 2 810 752 i nr 2 897 170 znane są sposoby otrzymywania alkiloaminopropionianów, odpowiadających ogólnym wzorom $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ lub $\text{RN/CH}_2\text{CH}_2\text{COOH/}_2$, które otrzymuje się na drodze reakcji amin tłuszczowych z kwasem akrylowym, akrylonitrylem lub akrylanem metylu i dalszej hydrolizy produktu pośredniego. Pochodne betain o wzorze ogólnym $\text{/R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3/\text{N}^+-\text{R}_4-\text{COO}^-$ i sposób ich wytwarzania znane są między innymi z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 185 111. Otrzymuje się je poprzez reakcję trzeciorzędowej aminy o wzorze $\text{/R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3/\text{N}$ z solą kwasu halogenokarboksylowego o wzorze XR_4COOM , w których R_1 jest grupą alkilową mającą 10 do 18 atomów węgla, R_2 i R_3 , które mogą być identyczne lub różne, są grupami alkilowymi o 1 do 3 atomów węgla, R_4 jest grupą alkilową o 1 do 4 atomów węgla, X jest chlorowcem, a M jest metalem alkalicznym lub amonem⁻¹.

Z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 459 062 i nr 3 401 119 oraz z opisu patentowego nr 1 062 392 Republiki Federalnej Niemiec znane są acyloamidoalkilobetainy o wzorze $\text{RCONH/CH}_2\text{/}_3-\text{N}^+/\text{CH}_3\text{/}_2-\text{CH}_2\text{COO}^-$, które otrzymuje się w wyniku amidowania kwasów tłuszczowych lub estrów kwasów tłuszczowych dwumetyloaminopropyloaminą o wzorze $\text{H}_2\text{N-/CH}_2\text{/}_3-\text{N/CH}_3\text{/}_2$ i przyłączenie kwasu chlorooctowego do otrzymanego półproduktu w obecności NaOH.

Znane dotychczas amfolytyczne związki powierzchniowo czynne wykazują słabe działanie antyelektrostatyczne oraz mikrobiobójcze i praktycznie brak zdolności do kompleksowania jonów metali, powodujących tzw. twardość wody. Ponadto są one wytwarzane z reguły z substratów (amin) nierozpuszczalnych w wodzie, co przy

niskim stopniu przereagowania i nie oczyszczania produktów reakcji czyni je słabo rozpuszczalnymi i łatwo rozwarstwiający się w wodzie oraz nieprzydatnymi do wielu zastosowań praktycznych.

Celem wynalazku jest wytwarzanie nowych amfolytycznych związków powierzchniowo czynnych o nowych własnościach i cechach użytkowych oraz o większym nasileniu pożądanych właściwości aplikacyjnych z jednoczesną eliminacją wad znanych związków amfoterycznych.

Sposobem według wynalazku nowe 3-/N,N-polioksyetyleno-N-alkiloamonio/-2-hydroksypropylo-1-maleiniany o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza nasycony lub nienasycony łańcuch węglowodorowy o 4 – 36 atomach węgla, x i y są liczbami naturalnymi od 1 do 15 oznaczającymi stopnie N,N-zoksyetylenowania podstawowej aminy, otrzymuje się działając na wodny roztwór 1-chloro-2-hydroksypropylo-3-maleinianu o wzorze 2, w którym Me oznacza H lub NH_4 lub atom metalu alkalicznego lub atom metalu ziem alkalicznych, w temperaturze 20 – 100°C N,N-polioksyetyleno-N-alkiloaminą o wzorze ogólnym 3, w którym R oznacza nasycony i/lub nienasycony łańcuch węglowodorowy o 4 – 36 atomach węgla, x i y są liczbami naturalnymi od 1 do 15, oznaczającymi stopnie N,N-zoksyetylenowania podstawowej aminy.

Otrzymane według wynalazku nowe 3-/N,N-polioksyetyleno-N-alkiloamonio/-2-hydroksypropylo-1-maleiniany dobrze rozpuszczają się w wodzie wykazują: dobre własności myjące, lecz nie pienią się lub pienią się bardzo słabo, skuteczne działanie przeciwdrobnoustrojowe, antyelektrostatyczne i zmiękczające tkaniny, niską toksyczność, dobrą biorozkładalność, liczącą się zdolność do kompleksowania jonów wapnia, możliwość wysokiego obciążenia mydłem, możliwość ich mieszania z anionowymi, kationowymi i niejonowymi związkami powierzchniowo czynnymi, odporność na działanie elektrolitów, możliwość uzyskania z nich produktu o dowolnej lepkości przy doborze ich odpowiedniego stosunku do anionowego lub anionowych związków powierzchniowo czynnych, niezależność od pH; ponadto są dobrze znoszone przez skórę oraz błony śluzowe. Z powyższych względów mogą być stosowane w preparatach kosmetycznych i wyrobach chemii gospodarczej. Przedmiot wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I. Do reaktora wyposażonego w mieszadło, płaszcz grzewczo-chłodniczy, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 moli wody destylowanej oraz 1 mol kwaśnego maleinianu sodowego. Następnie przy ciągłym mieszaniu zawartość reaktora podgrzewa się do 70°C i w tej temperaturze wkrapla przez 30 minut 1 mol 1-chloro-2,3-epoksypropanu. Po wkropleniu całości podnosi się temperaturę reakcji do 95°C i prowadzi proces syntezy 1-chloro-2-hydroksypropylo-3-maleinianu sodowego jeszcze przez 2 godziny – aż zawartość kwaśnego maleinianu sodowego spadnie poniżej 1 procenta. Do otrzymanego w ten sposób wodnego roztworu 1-chloro-2-hydroksypropylo-3-maleinianu sodowego dodaje się 1 mol N,N-dwumetanolo-N-oktadecylenoaminy. Reakcję prowadzi się przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 95 – 100°C do momentu, gdy zawartość wolnej N,N-dwumetanolo-N-oktadecylenoaminy w masie reakcyjnej spadnie poniżej 0,5 procent, co trwa około 4 godzin. Końcowy produkt reakcji oczyszcza się z wody i resztek nieprzereagowanych substratów oraz z powstającego w wyniku reakcji chlorku sodowego na drodze odparowania pod zmniejszonym ciśnieniem oraz ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Otrzymuje się w ten sposób 3-/N,N-dwumetanolo-N-oktadecylenoamonio/-2-hydroksypropylo-1-maleinian z wydajnością 98,2 procent. Tożsamość otrzymanego związku potwierdzono na drodze interpretacji widm absorpcji promieniowania w podczerwieni oraz innych badań fizykochemicznych. Temperatura rozkładu związku, odczytana z derywatogramów, wynosi 208°C. Związek rozpuszcza się w wodzie, metanolu, chloroformie i benzenie w każdym stosunku, natomiast jego rozpuszczalność w acetonie wynosi 41 g/100 g rozpuszczalnika, a w octanie etylu – 56 g/100 g rozpuszczalnika. Lepkość wodnego roztworu w/w związku chemicznego o stężeniu 2 procent wagowych w temperaturze 50°C wynosi $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ a punkt izoelektryczny odpowiada pH = 9,0. Związek można mieszać z anionowymi, kationowymi i niejonowymi związkami powierzchniowo czynnymi.

Przykład II. Do kwasoodpornego reaktora, wyposażonego w płaszcz grzewczo-chłodniczy, mieszadło mechaniczne, termometr, dozownik i chłodnicę zwrotną wprowadza się wodny roztwór 1-chloro-2-hydroksypropylo-3-maleinianu potasowego, zawierającego 2 mole tego związku i 30 moli wody. Przy ciągłym mieszaniu zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 50°C i w tej temperaturze w ciągu 40 minut dozuje się 2,1 mola N,N-ośmiooksyetyleno-N-dodecyloaminy. Po wprowadzeniu całej ilości trzeciorzędowej aminy zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 80°C i prowadzi proces syntezy 3-/N,N-ośmiooksyetyleno-N-dodecyloamonio/-2-hydroksypropylo-1-maleinianu jeszcze przez 5 godzin. Produkt reakcji bez oczyszczania może być stosowany jako składnik środków pomocniczych do prania i wyrobów chemii gospodarczej o własnościach myjących, dezynfekujących, antyelektrostatycznych i sekwestrujących. Wydajność procesu syntezy 98,7 procent.

Przykład III. Do reaktora kwasoodpornego zaopatrzonego w mieszadło element grzewczo-chłodniczy, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną wprowadza się wodny roztwór 1-chloro-2-hydroksypropylo-3-maleinianu amonowego, zawierający 4 mole tego związku i 30 moli wody. Przy ciągłym mieszaniu zawartość reaktora ogrzewa się do 40°C i w tej temperaturze w ciągu 1 godziny wkrapla się 4 mole N,N-polioksyetyleno-N-butyloaminy o wzorze 3, w którym x = 15 i y = 15. Otrzymany z wydajnością 99,1 procent produkt reakcji rozpuszcza się w wodzie w każdym stosunku i może być stosowany bez oczyszczania jako bardzo dobra substancja zwilżająca i antyelektrostatyczna w środkach do płukania tkanin oraz wyrobów włókienniczych po praniu.

Przykład IV. Do reaktora wyposażonego w płaszcz grzewczo-chłodniczy, mieszadło mechaniczne, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną wprowadza się wodny roztwór 1-chloro-2-hydroksypropylo-3-maleinianu wapnia, zawierający 5 moli tego związku i 40 moli wody. Przy ciągłym mieszaniu zawartość reaktora ogrzewa się do 70°C i w tej temperaturze w ciągu 1,5 godziny do reaktora wkrapla się 5,2 mola N,N-polioksyetyleno-N-heksatrójakontyloaminy o wzorze 3, w którym $x = 3$ i $y = 3$. Następnie zawartość reaktora podgrzewa się do 100°C i w tej temperaturze prowadzi się jeszcze przez 5 godzin proces syntezy 3-N,N-polioksyetyleno-N-heksatrójakontanyloamonio/-2-hydroksypropylo-1-malenianu o wzorze 1, w którym $x = 3$ i $y = 3$. Wydajność reakcji wynosi 98,5%. Otrzymany produkt charakteryzuje się dobrymi własnościami mikrobiobójczymi, antyelektrostatycznymi i kompleksującymi jony wapnia, wysoką odpornością na obciążenie mydłem i działanie elektrolitów. Po oczyszczeniu może być stosowany jako komponent preparatów kosmetycznych i płynów antyelektrostatyczno-dezynfekujących.

Przykład V. Do kwasoodpornego reaktora, wyposażonego w płaszcz grzewczo-chłodniczy, mieszadło mechaniczne, termometr, dozownik i chłodnicę zwrotną wprowadza się wodny roztwór 1-chloro-2-hydroksypropylo-3-maleinianu sodowego, zawierającego 4 mole tego związku i 15 moli wody. Przy ciągłym mieszaniu zawartość reaktora podgrzewa się do temperatury 70°C i w tej temperaturze w czasie 1 godziny dozuje się 4,3 mola N,N-dwumetanolo-N-alkiloamin otrzymanych z kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego. Po dodaniu całej ilości trzeciorzędowych amin podnosi się temperaturę masy reakcyjnej do 90°C i w tej temperaturze prowadzi się jeszcze przez 7 godzin proces syntezy 3-N,N-dwumetanolo-N-alkiloamonio/-2-hydroksypropylo-1-malenianów o wzorze 1, w którym R stanowi nasycony lub nienasycony łańcuch węglowodorowy o długości odpowiadającej długości łańcuchów węglowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego, a $x = 1$ i $y = 1$. Wydajność reakcji syntezy wynosi 99,7%. Otrzymany produkt bez oczyszczania wykazuje dobre działanie myjące łagodne działanie na skórę oraz błony śluzowe. Dobrze się pieni, a jego piana jest trwała w czasie. Może być stosowany w szamponach do włosów i w płynach kąpielowych jako komponent o własnościach myjących, antyelektrostatycznych, mikrobiobójczych, zagęszczających i zmiękczających.

Przykład VI. Wytworzony według przykładu I związek amfolytyczny poddano badaniom porównawczym zdolności kompleksowania jonów wapnia Ca^{+2} i żelaza Fe^{+3} znaną metodą. Wodne 2%-we roztwory związku sekwestrującego miareczkowano mianowanymi wodnymi roztworami soli wapnia i żelaza pH = 6 i pH = 10. Do korekcji wartości pH używano 0,1 n wodnych roztworów kwasu solnego i wodorotlenku sodowego.

Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Zdolności kompleksowania jonów Ca^{+2} i Fe^{+3} przez niektóre substancje sekwestrujące w zależności od pH w temperaturze 20°C.

Lp.	Wyszczególnienie związku kompleksującego	pH	Zdolność kompleksowania jonów w mg $\text{Me}^{+n}/1$ g sekwestranta	
			Ca^{+2}	Fe^{+3}
1.	Według przykładu I wynalazku	6	7,8	5,1
		10	8,1	6,1
2.	Według przykładu I brytyjskiego pat. 1 181 111	6	0,7	2,0
		10	4,2	4,0
3.	Cytrynian sodowy	6	1,6	3,2
		10	1,7	3,8

Uzyskane wyniki badań wskazują, że amfolytyczny związek powierzchniowo czynny ma lepsze zdolności do kompleksowania jonów wapniowych i żelazowych od znanego z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 185 111 amfolytycznego związku powierzchniowo czynnego oraz znanego sekwestranta – cytrynianu sodowego, co zapewnia mu większą przydatność jako komponenta zmiękczającego wodę, zapobiegającego nieorganicznej inkrustacji i zasołcaniu wyrobów włókienniczych w procesie prania oraz po praniu.

Przykład VII. Otrzymany według przykładu I wynalazku związek amfolytyczny poddano badaniom mającym na celu określenie jego zdolności do obniżania napięcia powierzchniowego wody w porównaniu do innych znanych związków powierzchniowo czynnych. Napięcie powierzchniowe wodnych roztworów badanych substancji o stężeniu 0,2 procent wagowych w temperaturach 25 i 50°C oznaczono znaną metodą stalagmometryczną, a uzyskane wyniki badań zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Napięcie powierzchniowe 0,2% wagowych wodnych roztworów badanych związków powierzchniowo czynnych.

Lp.	Wyszczególnienie badanego związku chemicznego	Napięcie powierzchniowe 10^{-5} N/cm w temperaturze:	
		25°C	50°C
1.	Woda	71,97	67,91
2.	Związek wg przykładu I wynalazku	28,50	27,30
3.	Związek wg przykładu I brytyjskiego pat. 1185111	50,40	47,40
4.	Eter p-nonylofenylowy glikolu ośmioetylenowego	42,43	37,49
5.	Kwas kerylobenzenosulfonowy	44,50	39,57

Związek według wynalazku ma większą zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego wody od znanych związków powierzchniowo czynnych, co stwarza duże możliwości ich szerokiego zastosowania jako komponentów środków piorących, pomocniczych do prania, myjących i zwilżających.

Przykład VIII. Związki amfoteryczne otrzymane według wynalazku przykład I i według przykładu I brytyjskiego opisu patentowego 1 185 111 poddano mikrobiologicznym badaniom, mającym na celu określenie ich działania przeciwdrobnoustrojowego w stosunku do mikroorganizmów testowych. Jako drobnoustroje testowe użyto: *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* i *Candida albicans*. Podłoże do hodowli bakterii zawierało agar odżywczy, agar z dodatkiem 5 procent krwi baraniej, bulion odżywczy o pH = 7,2 – 7,4, natomiast do hodowli grzybów – agar Sabourand i bulion Sabourand. Jako płyny stosowano: wodę destylowaną, wodę bidestylowaną, PBS i roztwór fizjologiczny. Roztwory badanych substancji atmosferycznych rozcieńczano do określonych malejących stężeń wodą destylowaną o pH = 7.

Do rozcieńczonych preparatów dodawano 18-godzinne hodowle – zawiesiny drobnoustrojów testowych o określonej liczbie komórek. Po różnych czasach ekspozycji pobierano próbki po 1 ml i przenoszono do 9 ml PBS, a następnie 1 ml tego rozcieńczonego roztworu – zawiesiny przeniesiono do 9 ml PBS i wysiewano po 0,3 ml każdej próbki na 3 płytki Petriego o średnicy 8 cm. Po 24 do 48 godzinach inkubacji w temperaturze 37°C odczytywano wyniki obliczając liczbę wyrosłych kolonii. Każde badanie powtarzano 3-krotnie i przeprowadzono je na 5-ciu szczepach każdego gatunku drobnoustrojów testowych. Mikrobiobójcze działanie związków amfoterycznych porównano do kontroli, którą stanowiła hodowla, do której nie dodawano badanych związków, natomiast dodano wszystkie pozostałe składniki. Za skuteczne stężenie mikrobiobójcze badanego związku amfoterycznego uznano takie stężenie, przy którym po 0,5 godziny ekspozycji dany szczep drobnoustroju testowego ulega całkowitemu wyniszczeniu. Tabela 3 ilustruje uzyskane wyniki badań.

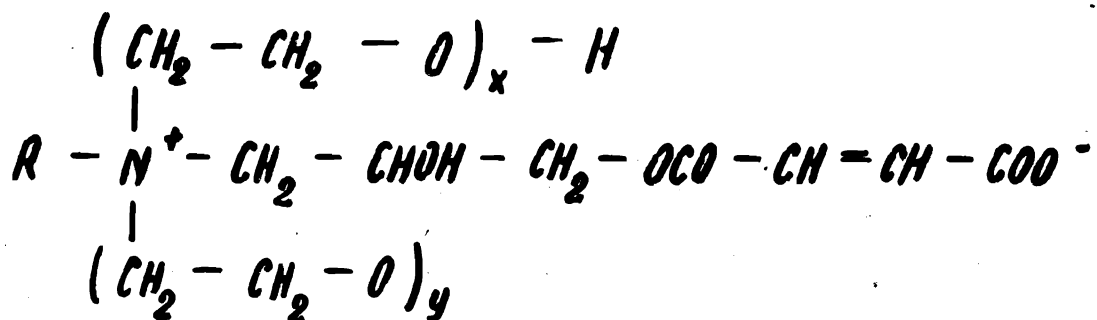
Tabela 3

Lp.	Wyszczególnienie drobnoustroju testowego	Skuteczne stężenie mikrobiobójcze w % wag. amfoterycznych związków:	
		wg przykładu I wynalazku	wg brytyjskiego pat. 1185111
1.	<i>Escherichia coli</i>	0,0125	7,5
2.	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0,45	nie działa mikrobiobójczo
3.	<i>Staphylococcus aureus</i>	0,009	0,75
4.	<i>Candida albicans</i>	0,30	2,5

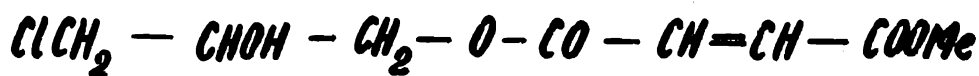
Związki otrzymane według wynalazku wykazują silne działanie antydrobnoustrojowe, co potwierdzają wyniki badań zawarte w tabeli 3. Pochodne betain otrzymane według brytyjskiego opisu patentowego nr 1 185 111 mają słabe własności przeciwdrobnoustrojowe i nie niszczą skutecznie pałeczki ropy błękitnej, co czyni je nieprzydatnymi do zastosowania w charakterze dezynfektantów.

Zastrzeżenie patentowe

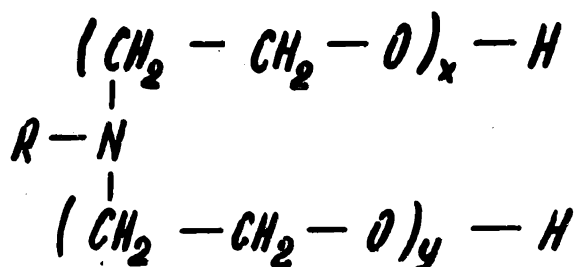
Sposób wytwarzania nowych 3-/N,N-polioksyetyleno-N-alkiloamonio/-2-hydroksypropylo-1-maleinianów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza nasycony lub nienasycony łańcuch węglowodorowy o 4 – 36 atomach węgla, x i y są liczbami naturalnymi od 1 do 15, oznaczającymi stopnie N,N-zoksyetylenowania podstawowej aminy, z n a m i e n n y t y m, że na wodny roztwór 1-chloro-2-hydroksypropylo-3-maleinianu o wzorze 2, w którym Me oznacza H lub NH₄, lub atom metalu alkalicznego, lub atom metalu ziem alkalicznych, działa się w temperaturze 20 – 100°C N,N-polioksyetyleno-N-alkiloaminą o wzorze ogólnym 3, w którym R oraz x i y mają wyżej podane znaczenie.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3