

(19)



(10) **LT 3805 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **3805**

(51) Int. Cl.⁵: **C07C 229/06**
C14C 9/00

(21) Paraiškos numeris: **IP1597**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 12 15**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 07 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 03 25**

(60) SU duomenys: **SU 4613176, 1989 01 04**

(31, 32, 33) Prioritetas: **36 36 497.5, 1986 10 27, DE**
37 17 961.6, 1987 05 27, DE

(72) Išradėjas:

Kurt Dahmen, DE
Richard Mertens, DE
Dolf Stockhausen, DE

(73) Patent savininkas:

CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GmbH,
Baekerpfad 25, DE-47705 Krefeld, DE

(74) Patentinis patikėtinis:

Reda Žabolienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

N,N-dipakeistos beta-aminopropano rūgštys

(57) Referatas:

Išradimas priskiriamas naujiems junginiams, kurių bendra formulė I:



kurioje: R₁ yra sočiojo arba nesočiojo alkilo radikalas arba alkoksilo radikalas, turintis 1-22 anglies atomus, gerai 12-18 anglies atomų,

LT 3805 B

R_2 yra alkilo radikalas, turintis 1-18 anglies atomų, sočiojo arba nesočiojo karboksialklio radikalas, turintis 3-4 anglies atomus, karboksifenilo radikalas arba karboksilo radikalas (-COOH),

R_3 yra vandenilis arba CH_3 ,

X yra vandenilis, šarminis metalas, žemės šarminis metalas, amonis, alkilamonis arba alkanolamonis ir

A yra a) $C=O$, b) SO_2 , c) -CONH- arba d) alkileno radikalas, turintis 0-3 anglies atomus,

pasižymintiems emulguojančiomis ir paviršiaus aktyviomis savybėmis, ir siūloma juos panaudoti odų ir kailių hidrofobizacijai.

Išradimas yra skirtas N,N-dipakeistoms β -aminopropano rūgštims, kurios pasižymi hidrofobizuojančiomis savybėmis ir yra skirtos odų ir kailių impregnavimui, bei šių rūgščių gavimo būdui.

Alkilaminopropano rūgštys, alkilaminodipropano rūgštys ir acilintos alkilaminopropano rūgštys yra žinomos. Pavyzdžiui, JAV patente Nr. 2.462.012 yra aprašytas N-alkilaminopropano rūgščių gavimas ir jų, kaip detergentų, emulgiklių ir putų stabilizatorių, panaudojimas. Oleino rūgšties sarkozidas bei oleilaminopropano rūgštis, kaip hidrofobizuojančios priemonės, siūlomos panaudoti odų impregnavimui. Tačiau šių junginių panaudojimo minėtam tikslui trūkumas yra tas, kad jais apdorotos odos pasižymi dideliu vandens sugėrimu.

Šio išradimo tikslas yra surasti medžiagas, kurios pasižymėtų geresnėmis savybėmis vandens sugėrimo ir odų išilginio lenkimo aspektu.

Minėtas tikslas pasiekiamas, naudojant medžiagas, kurių bendra formulė I:



kurioje: R_1 yra sočiojo arba nesočiojo alkilo radikalas arba alkoksialkilo radikalas, turintis

1-22 anglies atomus, geriau 12-18 anglies atomų,

R_2 yra alkilo radikalas, turintis 1-18 anglies atomų, sočiojo arba nesočiojo karboksialkilo radikalas, turintis 3-4 anglies atomus, karboksifenilo radikalas arba karboksilo radikalas ($-\text{COOH}$),

R_3 yra vandenilis arba CH_3 ,

X yra vandenilis, šarminis metalas, žemės šarminis metalas, amonis, alkilamonis arba alkanolamonis ir

A yra a) $\text{C}=\text{O}$, b) SO_2 , c) $-\text{CONH}-$ arba d) alkileno radikalas, turintis 0-3 anglies atomus.

N-alkilaminopropano rūgštys, aprašytos JAV patente Nr.2.468.012, yra gaunamos, prijungiant pirminius aminus prie akrilo rūgšties esterių ir hidrolizuojant gautus N-alkilaminopropano rūgšties esterius iki atitinkamų rūgščių arba druskų.

VFR paraiškoje patentui Nr.2054649 aprašomos N-acil-N-alkilaminopropano rūgštys, kurios gaunamos, veikiant aminus akrilo rūgšties dariniais, būtent, akrilo rūgšties esteriais, akrilonitrilu arba akrilamidu, ir toliau vykdant reakciją su anhidridais. Paskutinėje sintezės stadijoje funkcinės grupės - esterio, nitrilo ir amido - hidrolizuojamos iki rūgšties. Gaunami produktai yra tirpalai vandenyje arba vandens ir alkoholio mišinyje.

Šie žinomi gavimo būdai turi eilę trūkumų:

Pagal gavimo būdą reikalingoje hidrolizės stadijoje galima gauti produktus, tik tirpale, o norint gauti 100 %-nę medžiagą, reikia papildomų technologinių stadijų. Sudarius želatinuojančias struktūras, galima gauti vandenyje tik pastos konsistencijos 20-30 % tirpalus. Tik panaudojus kartu ir alkoholius, o tai yra nenaudinga, koncentracija gali padidėti apytikriai 50 %. Kadangi hidrolizė vyksta labai šarminėje terpėje, neutralizavus iki pH nuo 5 iki 8, produktai, plačiai naudojami, pavyzdžiui, tekstilėje, turi didelius druskų kiekius, kurios dažnai yra nepageidautinos.

Naudojant kietus alkilaminus, prijungimą prie akrilo rūgšties darinių reikia atlikti aukštose temperatūrose (aukščiau alkilamino lydymosi temperatūros), o tai, esant reaktingiems akrilo rūgšties dariniams, pagreitina nepageidautiną šalutinę diaduktų susidarymo reakciją. Vykstant šiai šalutinei reakcijai, antra akrilo rūgšties darinio molekulė jungiasi prie jau susidariusio N-alkilaminopropano rūgšties darinio, susidarant tretiniam aminui, kuris jau nebegali acilintis sekančioje sintezės stadijoje.

Pagaliau, trūkumas yra taip pat ir akrilo rūgšties esterio arba akrilonitrilo liekamųjų kiekių kvapas produkte, nes jau 0,1 % akrilo rūgšties esterio yra gerai jaučiamas.

Taigi, kitas šio išradimo tikslas yra gauti produktą, kuris neturi aukščiau išvardintų trūkumų, būtent produktą be nepageidaujamų didelių kiekių papildomų druskų ir be nepageidaujamų šalutinių produktų.

Netikėtai pasirodė, kad alkilaminai 40-130 °C temperatūroje, geriau 70-100 °C temperatūroje, gali jungtis prie (met)akrilo rūgšties. Nors sumaišius reakcijos komponentus susidaro organinė druska, prijungimas baigiasi po 1-4 valandų ir įvyksta pilnai. Diaduktų susidarymo šiomis sąlygomis nestebima. Tirpiklis nenaudojamas.

Su aminais, kurių virimo temperatūra žemesnė už taip vadinamą reakcijos temperatūrą, reakcija vykdoma pagrindinai po slėgiu, pavyzdžiui, autoklave.

Alkilamino sąveika su (met)akrilo rūgštimi vyksta pagrindinai ekvimoliniais kiekiais.

Kaip alkilaminai, turintys formulę R_1NH_2 , naudotini, pavyzdžiui, šie pirminiai aminai: metilaminas, propilaminas, butilaminas, heksilaminas, nonilaminas, decilaminas, dodecilaminas, tridecilaminas, izotridecilaminas, heksadecilaminas, oktadecilaminas, propoksipropilaminas, oktiloksipropilaminas, oleilaminas, oleiloksipropilaminas, laurilaminas, kokosų aliejaus aminos, stearilaminas, lajaus aminos arba aukščiau minėtų aminų mišiniai. Ypač tinkami aminai yra laurilaminas, kokosų aliejaus aminos, lajaus aminos ir oleilaminas.

Tolesnis pakeitimas N-alkil-N-(2-karboksietil)aminuose acilinimo atveju vykdomas, naudojant anhidridus, izocianatus, karboksilinių rūgščių chloranhidridus arba sulforūgščių chloranhidridus. Acilinimo agentas 50-100 °C temperatūroje naudojamas ekvimoliniais kiekiais, esant nedideliu jų pertekliui (apie 5 %).

Reakcija su anhidridais arba izocianatais baigiasi per 1-2 valandas ir gaunami reikiami N-alkil-N-(2-karboksietil)amidai 100% išeiga. Naudojant monokarboksilinių rūgščių anhidridus, pavyzdžiui, acto rūgšties anhidridą, gauta ekvivalentiniais kiekiais monokarboksilinė rūgštis atskiriama distiliuojant arba perplaunant vandeniu.

Anhidridų pavyzdžiais gali būti: acto rūgšties anhidridas, propano rūgšties anhidridas, sviesto rūgšties anhidridas, maleino rūgšties anhidridas, gintaro rūgšties anhidridas, ftalio rūgšties anhidridas.

Izocianatų pavyzdžiais gali būti: butilizocianatas, toluenizocianatas, izopropilizocianatas.

Antroji reakcijos stadija, tai yra acilinimo stadija, taip pat vykdoma, esant ekvimoliniams reakcijos komponentų kiekiams.

Jei acilinimo reakcija vykdoma karboksilinės rūgšties chloranhidridais, tai rūgštį surišanti priemonė yra sodos milteliai arba tretiniai aminai. Reakcijos metu susidariusią druską galima nufiltruoti arba išplauti vandeniu.

Karboksilinių rūgščių chloranhidridų pavyzdžiais gali būti: acto rūgšties chloranhidridas, propano rūgšties chloranhidridas, sviesto rūgšties chloranhidridas, o tinkami sulforūgščių chloranhidridai yra, pavyzdžiui, metansulforūgšties chloranhidridas, etansulforūgšties chloranhidridas, para-toluensulforūgšties chloranhidridas.

Gautos N-alkilaminopropano rūgšties tolesnę reakciją galima taip pat atlikti su karboksilinėmis rūgštimis, turinčiomis halogenų pakaitus, geriau chloro pakaitus (pavyzdžiui, su chlorskruzdžių rūgštimi, chloracto rūgštimi, chloropropano rūgštimi ir chlorsviesto rūgštimi) arba su (met)akrilo rūgštimi.

Naujojo būdo dėka pavyksta gauti siūlomus išradime N,N-dipakeistus β -aminopropano rūgšties darinius per dvi stadijas, nesusidarant šalutiniam produktui. Gaunama 100 % produkto, be tirpiklio.

Neutralizuojant, N,N-dipakeisti β -aminopropano rūgšties dariniai sumaišomi su šarminio metalo hidroksido, žemės šarminio metalo hidroksido arba amonio hidroksido vandeniniu tirpalu. Priklausomai nuo koncentracijos ir neutralizacijos agento gaunami nuo klampaus iki pastos pavidalo vandeniniai tirpalai.

Dažniausiai neutralizuojama organinėmis bazėmis. Kaip organinės bazės labiausiai tinka pirminiai, antriniai ir tretiniai aminai, pavyzdžiui, alkilaminai ir alkanolaminai. Ypač tinkami yra etanolaminai ir izopropanolaminai. Neutralizacijos agentą galima naudoti ekvivalentiniais rūgščių kiekiais arba imant jo mažesnę kiekį.

N,N-dipakeistų β -aminopropano rūgščių ir jų druskų dariniai naudojami kaip emulgikliai ir vilgalai arba kaip odą apsaugojančios paviršiaus aktyvios medžiagos valymo priemonėse. Kita panaudojimo sritis yra mišiniai, skirti suteikti odai hidrofobinių savybių.

Neperšlampama oda pagrindinai gaunama šiais dviem būdais:

1. Užpildymas panašių į kapiliarus vandenį sugeriančių pluošto tarpų sutankinančiomis medžiagomis.

Vandenyje netirpios medžiagos, kaip, pavyzdžiui, riebalai, parafinai, vaškas arba tam tikri polimerai, turi nepageidautiną savybę, būtent, turi neigiamos įtakos svarbioms dėvėjimui savybėms, tokios kaip laidumas orui ir laidumas garams. Geresni yra tokie junginiai, kurie sugerdami vandenį išbrinksta ir tuo pačiu duoda odos pluošto išbrinkimo ir sutankinimo efektą. Šiame būde naudojami produktai priskiriami emulgiklių tipui - vanduo alyvojė (v/a).

2. Pluošto padengimas hidrofobinėmis medžiagomis.

Emulgikliai, kurie gali sudaryti kompleksinius junginius su daugiavalenčiais metalų jonais (katijonais), gali daugeliu atvejų taip pat įeiti į kompleksinį chromo-kolageno

junginių ir sukelti hidrofobizaciją. Tokie emulgikliai chemiškai susiriša su odos pluoštu, paveiktu chrominio ir aliumininio rauginimo, ir dėl hidrofobinio padengimo sumažina vilgumą ir mirklumą. Pasklidimo savybės sumažėjimas pasireiškia rutuliuko formos lašelių susidarymu (vandens atstūmimo (hidrofobinis) efektas).

Labai padidėjusių reikalavimų hidrofobizuotai odai žinomais hidrofobizacijos būdais beveik negalima pasiekti arba tegalima pasiekti tik kitų svarbių savybių sąskaita. Viršutinė oda, skirta kasdieniam dėvėjimui, dabartiniu metu turi atitikti tokius pat reikalavimus, kaip ir prieš keletą metų karinei aprangai skirta oda, neatsilikti nuo patogumo dėvint, madingo vaizdo ir kt.

Dėl šios priežasties hidrofobizacija buvo atliekama dviem stadijomis.

Paruoštas išdžiovintas arba išdirbtas odas galima papildomai apdoroti organiniuose tirpikliuose ištirpintomis silikoninėmis alyvomis. Nepalankiai veikia ir po suvilgymo reikalinga džiovinimo temperatūra (90-100 °C), kuri sukelia didelius dydžio nuostolius. Be to, iškyla didelio kiekio išmetamų į aplinką tirpiklių problema.

Racionalios gamybos požiūriu ypač nepageidautinas yra tas faktas, kad papildomas apdirbimas reikalauja papildomos darbo stadijos.

Panaudojant siūlomas medžiagas, pasiekiamas pakankamas įriešinimas ir pakankama hidrofobizacija ne tik per apdailos stadiją, bet ir vienu produktu.

Išradime siūlomi produktai hidrofobizacijai, kurių formulė I, naudojami arba tiesiog nepilnai neutralizuotoje formoje, kaip mažai vandens turintis produktas daugeliu atveju pastos pavidalo, arba neneutralizuoti. Daugeliu atvejų pastos pavidalo produktai tirpinami angliavandeniliuose ir/arba chlorpakeistuose angliavandeniliuose, reikalui esant, naudojant tirpiklius, ir po to bent dalinai neutralizuojami. Tam tikslui naudojamos bazės, ypač pirminiai, antriniai ir tretiniai aminai ir alkanolaminai, o taip pat amoniako ir šarminių metalų hidroksidų vandeniniai tirpalai.

Naudojama 0,1-25, dažniausiai 1-25 masės %, išradime siūlomo junginio, skaičiuojant pagal nubrožtos odos arba šlapio kailio svorį, esant pH 4-9, po to pH mažinamas iki 3,5-5,0 ir, esant reikalui, fiksuojama 2-, 3- ir 4-valenčio metalo druskomis.

Išradime siūlomas naudojamas hidrofobizacijai produktas turi (priklausomai nuo tikslo) 5-80 masės %, dažniausiai 10-70 masės % I bendros formulės junginių ir, esant reikalui, 20-70 masės %, dažniausiai 30-60 masės % chlorpakeistų angliavandenilių, esant

reikalui, su tirpikliais, tokiais kaip aukštai verdantys oksosintezės produktai, o likusioji dalis iki 100 % yra vanduo.

Nors naudojant tik vienus išradime siūlomus junginius pasiekiamas puikus įriebinimas ir puiki hidrofobizacija, išradime siūlomas hidrofobizacijos priemonės galima naudoti ir kartu su žinomomis priemonėmis įriebinimui ir/arba su hidrofobizacijos priemonėmis, tokiomis kaip nepilnai esterintos fosforo rūgštys, oleino rūgšties silikono sarkozidas ir/arba (chlor)parafinai.

Jeigu naudojamos nepilnai esterintos fosforo rūgštys, tai pirmenybė teikiama rūgštims, nepilnai esterintoms alkoholiais, turinčiais grandinės ilgį nuo C_4 iki C_{20} , dažniausiai nuo C_{16} iki C_{18} , kurie, esant reikalui, gali būti oksietilinti, imant jas tokiais kiekiais: nuo 0,5 iki 30 masės %, dažniausiai 1-20 masės % (skaičiuojant 100 g hidrofobizacijos priemonės).

Bendrą rūgščių fosforo rūgšties esterių panaudojimą galima realizuoti, naudojant juos kartu su išradime siūlomais junginiais, praskiedžiant ir po to neutralizuojant kartu su pastaraisiais. Gali būti naudojami ir neutralios formos fosforo rūgšties esteriai. Fosforo rūgšties esterius siūloma panaudoti tuo atveju, jeigu reikia, pavyzdžiui, sumažinti ekstrahuojamų riebalų kiekį; tai yra svarbu odų, skirtų drabužiams, atveju, nes pagerėja jų atsparumas cheminiam valymui.

Kai kartu su išradime siūlomais junginiais naudojamos silikoninės alyvos, jų kiekiai yra tokie: nuo 0,5 iki 80 masės %, dažniausiai 1-20 masės % (skaičiuojant 100 g hidrofobizacijos priemonių mišinio).

Kaip silikoninės alyvas galima naudoti komercinius polisiloksanus, būtent, dimetil- arba metilfenilpolisiloksana. Tinkamiausios klampumų ribos yra nuo 100 iki 500 mPa.s. Be to, silikoninė alyva su išradime siūlomais junginiais, esant reikalui, naudojama ir kartu su angliavandeniliais ir/arba su chlorpakeistais angliavandeniliais arba tirpikliais. Silikonų panaudojimas leidžia gauti tam tikrus norimus paviršinius efektus, kaip pavyzdžiui, sušvelnina odos gerąją pusę.

Norint labiau padidinti minkštumą ir pasiekti didesnę įriebinimo laipsnį, galima taip pat, kaip priedą, naudoti oleino rūgšties sarkozidą. Tam tikriems efektams gauti apamai galima panaudoti bet kurią iš nepilnai esterintos fosforo rūgšties, silikoninės alyvos oleino rūgšties sarkozido ir išradime siūlomų junginių kombinaciją.

Oleino rūgšties sarkozidą kartu su išradime siūlomais junginiais galima naudoti tokiais kiekiais: nuo 0,5 iki 50 masės %, dažniausiai 2-20 masės % (skaičiuojant 100 g naudojamo mišinio).

Išradimą paaiškina toliau duodami pavyzdžiai.

1 pavyzdys

Į kolbą su maišikliu, termometru ir grįžtamu šaldytuvu patalpinama 534 g (2 mol.) oleilamino ir šildoma iki 60 °C. Per 30 min. sulašinama 144 g (2 mol.) akrilo rūgšties. Temperatūra pakyla apytikriai iki 90 °C. Po to maišoma dar 2,5 valandos 90 °C temperatūroje. Reakcijos mišinys atvėsintas iki 70 °C ir dalimis sumaišomas su 196 g (2 mol.) maleino rūgšties anhidrido. Kad pilnai įvyktų reakcija, maišoma 2 val. 70-80 °C temperatūroje. Gaunamas N-oleil-N-(2-karboksietil)maleino rūgšties monoamidas, kaip šviesiai ruda pasta.

Rūgštinis skaičius 250 mg KOH/g

Liekamasis bazinio azoto kiekis 0,2 mmol./g.

Neutralizacijai 80 °C temperatūroje, maišant, sulašinama 122 g (2 mol.) monoetanolamino.

2 pavyzdys

Analogiškai 1 pavyzdžiui 269 g (1 mol.) stearilamino prijungiama prie 72 g (1 mol.) akrilo rūgšties, ir reakcijos mišinys veikiamas 98 g (1 mol.) maleino rūgšties anhidrido. Gautas N-stearil-N-(2-karboksietil) maleino rūgšties monoamidas sukietėja kambario temperatūroje į šviesiai rudą pastą.

Rūgštinis skaičius 251 mg KOH/g.

Liekamasis bazinio azoto kiekis 0,32 mmol./g.

Neutralizuojama 100 °C temperatūroje 35,5 g (0,5 mol) izopropanolamino.

3 pavyzdys

Analogiškai 1 pavyzdžiui 486 g (2,0 mol) lauriloksipropilamino prijungiama prie 144 g (2 mol.) akrilo rūgšties, ir reakcijos mišinys veikiamas 196 g (2,0 mol.) maleino

rūgšties anhidrido. N-lauriloksipropil-N-(2-karboksietil)maleino rūgšties monoamidas sukietėja kambario temperatūroje į tamsiai rudą nelabai skaidrią pastą.

Rūgštinis skaičius	265 mg KOH/g.
Liekamasis bazinio azoto kiekis	0,3 mmol/g.

4 pavyzdys

Analogiškai 1 pavyzdžiui 785 g kokosų aliejaus amino (3,72 mol.) (bazinio azoto kiekis: 4,74 mmol/g) prijungiama prie 268 g (3,72 mol.) akrilo rūgšties, ir reakcijos produktas veikiamas 364,8 g (3,72 mol.) maleino rūgšties anhidrido. Gaunama raudonai ruda labai klampi alyva.

Rūgštinis skaičius	290 mg KOH/g.
Liekamasis bazinio azoto kiekis	0,25 mmol./g.

Neutralizavimui 80 °C temperatūroje, maišant, sulašinama 554 g (3,72 mol.) trietilamino.

5 pavyzdys

Analogiškai 1 pavyzdžiui 101 g (1,0 mol.) heksilamino prijungiama prie 72 g (1,0 mol.) akrilo rūgšties, ir reakcijos produktas veikiamas 98 g (1,0 mol.) maleino rūgšties anhidrido. Gaunamas N-heksil-N-(2-karboksietil)maleino rūgšties monoamidas - šviesiai ruda alyva.

Rūgštinis skaičius	418 mg KOH/g.
Liekamasis bazinio azoto kiekis	0,15 mmol./g.

6 pavyzdys

534 g (2 mol.) oleilamino kolboje su maišikliu, termometru ir grįžtamu šaldytuvu šildoma iki 60 °C temperatūros. Per 30 min. sulašinama 172 g (2 mol.) metakrilo rūgšties. Temperatūra pakyla apytikriai iki 85 °C. Kad pilnai įvyktų reakcija, mišinys maišomas 3 val. 100 °C temperatūroje. Nustačius pirmines bazes, įvertinama ar pilnai įvyko reakcija. Po to atvėsinama iki 70 °C temperatūros ir sulašinama 204 g (2 mol.) acto rūgšties anhidrido 70-80 °C temperatūroje. Praėjus dar 2 valandoms, susidariusi acto rūgštis nugarinama vakuume 20 mbarų slėgyje. Gaunamas N-oleil-N-(2-karboksi-2-metiletil)acet-

amidas - ruda, skaidri alyva.

Rūgštinis skiačius 139 mg KOH/g.

Liekamasis bazinio azoto kiekis 0,1 mmol./g.

Neutralizuojama 80 °C temperatūroje 112,2 g (2 mol.) KOH, ištirpinto 2402 g vandens. Gaunamas vandeninis tirpalas, turintis 25 % kietos medžiagos.

7 pavyzdys

Analogiškai 1 pavyzdžiui 267 g (1,0 mol.) oleilamino prijungiama prie 72 g (1,0 mol.) akrilo rūgšties. Po to 90 °C temperatūroje pridedama dalimis 148 g (1,0 mol.) ftalio rūgšties anhidrido ir maišoma 3 valandas 100 °C temperatūroje. N-oleil-N-(2-karboksietil)-

ftalio rūgšties monoamidas yra geltonai ruda pasta.

Rūgštinis skaičius 225 mg KOH/g.

Liekamasis bazinio azoto kiekis 0,5 mmol./g.

8 pavyzdys

Analogiškai 1 pavyzdžiui 267 g oleilamino prijungiama prie 72 g akrilo rūgšties. Prijungimo produktas sumaišomas su 55 g bevandenio natrio karbonato ir apytikriai per 2 valandas 100 °C temperatūroje sulašinama 301 g (1,0 mol.) oleino rūgšties chloranhidrido. Dar po 2 valandų acilinimas baigiamas. Susidariusi valgomoji druska išplaunama vandeniui.

Rūgštinis skaičius 94 mg KOH/g.

Liekamasis bazinio azoto kiekis 0,1 mmol./g.

9 pavyzdys

Analogiškai 6 pavyzdžiui 267 g (1,0 mol.) oleilamino prijungiama prie 86 g (1,0 mol.) metakrilo rūgšties.

Po prijungimo į reakcijos mišinį įpilama 101 g (1,0 mol.) trietilamino ir 70-90 °C temperatūroje dalimis pridedama 190,5 g (1,0 mol.) para-toluensulfonrūgšties chloranhidrido. Pasibaigus egzoterminei reakcijai, maišoma 2 valandas 90 °C

temperatūroje, po to druska išplaunama vandeniu. Gaunamas N-oleil-N-(2-karboksi-2-me-

tiletil)-para-toluensulfonrūgšties amidas - tamsiai ruda klampi alyva.

Rūgštinis skaičius 99 mg KOH/g.

Liekamasis bazinio azoto kiekis 0 mmol./g.

Infraraudonasis (IR) spektras: C=O 1720 cm⁻¹
C=C 1620 cm⁻¹ (arilo grupė)
SO₂ 1330 ir 1170 cm⁻¹.

¹H branduolių magnetinis rezonansas: 7-8 m.d. (aromatiniai protonai)

Neutralizavimui 90 °C temperatūroje, maišant, pridedama 105 g (1,0 mol.) dietanolamino.

10 pavyzdys

Analogiškai 1 pavyzdžiui 267 g (1,0 mol.) oleilamino prijungiama prie 72 g (1,0 mol.) akrilo rūgšties.

Po prijungimo pridedama 53 g (0,5 mol.) natrio karbonato miltelių ir sulašinama 114,4 g (1,0 mol.) metansulfonrūgšties chloranhidrido 110 °C temperatūroje. Kad pilnai įvyktų reakcija, maišoma dar 2 valandas 110 °C temperatūroje. Susidariusi druska išplaunama vandeniu. Gaunamas N-oleil-N-(2-karboksietil)metansulfonrūgšties amidas - tamsiai ruda pasta.

Rūgštinis skaičius 129 mg KOH/g.

Liekamasis bazinio azoto kiekis 0 mmol./g.

IR spektras: C=O 1730 cm⁻¹,
SO₂N 1320 ir 1160 cm⁻¹.

11 pavyzdys

Analogiškai 1 pavyzdžiui 267 g (1,0 mol.) oleilamino prijungiama prie 72 g (1,0 mol.) akrilo rūgšties.

Po prijungimo pridedama 115 g (1,0 mol.) N-etilmorfolino ir sulašinama 133 g (1,0 mol.) tolueizocianato 40-50 °C temperatūroje. Palaikoma dar 1 valandą ir gaunamas N-oleil-N-(2-karboksietil)-N-toluenkarbamidas - ruda alyva.

Rūgštinis skaičius	89 mg KOH/g.
IR spektras:	C=O (rūgštis) 1720 cm ⁻¹ ,
	N-C=O 1660 ir 1560 cm ⁻¹ ,
	C=C (arilo grupė) 1590 ir 1610 cm ⁻¹ .

12 pavyzdys

Analogiškai 1 pavyzdžiui 267 g (1,0 mol.) oleilamino prijungiama prie 72 g (1,0 mol.) akrilo rūgštis.

Po prijungimo pridedama 115 g (1,0 mol.) N-etilmorfolino ir 40-50 °C temperatūroje sulašinama 99 g (1,0 mol.) n-butilizocianato. Palaikoma dar 1 valandą ir gaunamas N-oleil-N-(2-karboksietil)-N-butilkarbamidas - šviesiai ruda alyva.

Rūgštinis skaičius	96,4 mg KOH/g.
IR spektras:	C=O (rūgštis) 1720 cm ⁻¹ ,
	N-C=O 1620 ir 1540 cm ⁻¹ .

13 pavyzdys

Analogiškai 1 pavyzdžiui sudedama 204 g (0,6 mol.) oleilaminopropano rūgštis, 70 g chloracto rūgštis (natrio druska, 0,6 mol.), 54 g vandens, ir 108 g izopropanolio, pašildoma iki 80 °C ir gaunamas skaidrus tirpalas. Į šį tirpalą per 45 minutes sulašinama 106,6 g 45 %-nio natrio šarmo (1,2 mol.). Reakcijos mišinio klampumas padidėjo. Maišoma dar 4 valandas 80 °C temperatūroje, po to neutralizuojama koncentruota druskos rūgštimi, išpilama į vandens perteklių ir iškrenta nuosėdos. Produktas (N-oleil-N-karboksietilaminopropano rūgštis) atskiriamas ir išdžiovinamas.

Rūgštinis skaičius	245 mg KOH/g.
--------------------	---------------

Prijungimo produktas, panaudotas kaip pradinė medžiaga, gaunamas analogiškai 1 pavyzdžiui iš oleilamino reakcijos su akrilo rūgštimi (ekvimoliniais kiekiais).

14 pavyzdys

Panaudojama 267,5 g oleilamino ir 0,2 g HQME (hidrochinonmonometilo esterio). Lašinama šaldant, kad reakcijos temperatūra neviršytų 70 °C. Jau nuo 80 °C reakcija vyksta egzotermiškai, ir klampumas labai padidėja. Maždaug po 10 minučių 120 °C

temperatūroje gaunamas pastos konsistencijos mišinys. Po to maišoma dar 3 val. 140 °C temperatūroje. Produktas (N-oleil-N-(2-karboksietil)aminopropano rūgštis) turi rūgštinį skaičių - 253 mg KOH/g.

15 pavyzdys

a) Į aparatą su maišikliu įpilama 13,6 g vandens ir 22,7 g natrio šarmo (45 %) ir pašildoma iki apytikriai 50 °C temperatūros. Po to, maišant, pridedama 63,7 g N-oleil-N-(2-karboksietil)maleino rūgšties monoamido iš 1 pavyzdžio ir maišoma iki homogeninės konsistencijos.

b) Produktas, gautas a) būdu, panaudojamas žemiau pateiktoje neperšlampamos odos gavimo receptūroje, tiriamas hidrofobinis poveikis:

Oda iš stambiųjų galvijų odų:

Tipas: neperšlampama.

Medžiaga: karvės oda, mėlynos spalvos, storis po nudrožimo - 2,0 mm.

Procentai skaičiuojami pagal nudrožtos odos svorį.

Perplovimas:	300 % vandens	35 °C	
	+ 0,5 % acto rūgšties 1:5*		15 min.
	*(1 tūrio dalis konc. acto rūgšties ir 5 tūrio dalys vandens)		

Plovimo tirpalą išleisti.

Perplovimas:	300 % vandens	35 °C	10 min.
--------------	---------------	-------	---------

Plovimo tirpalą išleisti.

Neutralizacija:	150 % vandens	35 °C	
Dažymas:	2 % neištirpinto natrio formiato		90 min.
Baigiamasis rauginimas:	+ 2 % neištirpinto dažo		15 min.
	+ 4 % neištirpinto tanigano QF**		30 min.
	+ 12 % neištirpinto kaštono N		60 min.
	esant 8 apsisukimams per naktį		
	+ 250 % vandens	60 °C	10 min.

Plovimo tirpalą išleisti.

<u>Hidrofobizacija:</u>	100 % vandens	60 °C	
	+ 0,5 % amoniako 1:5*		2 min.
	*(1 tūrio dalis konc. amoniako ir 5 tūrio dalys vandens)		

+ 6,3 % 15 a pavyzdyje siūlomos hidrofobizacijos priemonės 1:5*

*(1 tūrio dalis produkto ir 5 tūrio dalys vandens)

pH: 3,6 - 4,0

** Firmos Bayer AG, Leverkusenas, produktas

Plovimo tirpalą išleisti.

Perplovimas 2 kartus: 300 % vandens 40 °C po 10 min.

Plovimo tirpalą išleisti.

Fiksavimas: 150 % vandens 40 °C
3 % bauchromo A**, neištirpinto 60 min.
pH: 4,2 - 4,8

Plovimo tirpalą išleisti.

Perplovimas 3 kartus: 300 % vandens 20 °C po 10 min.

Odą per naktį padžiovinti ant ožio, ištempti, padžiovinti vakuume (80 °C/2 min.)
išvėdinti ore, kondicionuoti, suminkštinti, išlyginti (80 °C/0,5 min.).

Bally penetrometras: (10 % nuosėdų)

Permirkimo laikas: >7/>7 val.

Drėgmės sugeriamumas, %:

po 7 valandų: 9,9/10,4.

Mezeris:

Išilginiai lenkimai 21924/19207

Drėgmės sugeriamumas, %:

Po išilginių lenkimų 8,0/7,1.

16 pavyzdys

Panaudojamas gautas pagal 1 pavyzdį amidas. Į aparatą su maišikliu įpilama 30 g vandens ir 7 g diizopropilamino apie 50 °C temperatūroje. Prieš pradedant maišyti sudedama organinė fazė, susidedanti iš 14 g išradime siūlomo amido, 3,5 g fosforo rūgšties esterio amino druskos (gautos, veikiant alfolį 16-18, riebiųjų alkoholių mišinio iš Ciglerio sintezės, P₂O₅, molių santykiu 3:1, diizopropilaminu neutralizacijai) ir 45,6 g chlorparafino, kurio grandinėje yra 40 % chloro, ir maišoma iki homogeninės konsistencijos.

Šis mišinys naudojamas žemiau duotoje procedūroje gaminant odą, skirtą karinei aprangai:

Oda iš stambiųjų raguočių odų:

Tipas: oda, skirta karinei aprangai.

Medžiaga: karvės oda, šlapia, mėlynos spalvos, storis po nubrožimo: 2,0 mm.

Procentai skaičiuojami pagal svorį po nubrožimo.

Perplovimas:	300 % vandens	35 °C	
	0,5 % skruzdžių rūgšties 1:5*		15 min.
	*(1 tūrio dalis konc. rūgšties ir 5 tūrio dalys vandens)		

Plovimo tirpalą išleisti.

Neutralizacija:	100 % vandens	35 °C	
	3 % natrio formiato, neištirpinto		15 min.
	pH: 4,4		
	+ 0,5 % natrio bikarbonato 1:10		90 min.
	pH: 4,8.		

Plovimo tirpalą išleisti.

Perplovimas:	300 % vandens	30 °C	10 min.
--------------	---------------	-------	---------

Plovimo tirpalą išleisti.

Baigiamasis rauginimas:	200 % vandens	30 °C	
	1 % dažų 1:20		20 min.
	+ 4 % neištirpinto tanigano** (QF)		30 min.
	+ 12 % kvebracho, neištirpinto		60 min.
	Automatika per naktį		
	Ramybė/sukimas		15 min./1 min.
	+ 200 % vandens	60 °C	20 min.

Plovimo tirpalą išleisti.

Perplovimas:	300 % vandens	60 °C	10 min.
--------------	---------------	-------	---------

<u>Hidrofobizacija:</u>	200 % vandens	60 °C	
	10 % hidrofobizacijos priemonių iš 16 pavyzdžio, praskiestų vandeniui santykiu 1:5 (tūris/tūris)		60 min.
	+ 1 % skruzdžių rūgšties 1:5*		
	*(1 tūrio dalis konc. rūgšties ir 5 tūrio dalys vandens)		
	+ 3 % baichromo** F, neištirpinto		60 min.

pH: 3,6 - 3,7.

Plovimo tirpalą išleisti.

Perplovimas 3 kartus: 300 % vandens 25 °C po 10 min.

Plovimo tirpalą išleisti.

Perskalavimas: vanduo 20 °C 10 min.

Odą per naktį padžiovinti ant ožio: ištempti, padžiovinti vakuume (80 °C/3 min.), išvėdinti ore, suminkštinti, išlyginti (80 °C/5 min.).

Bally penetrometras (10 % nuosėdų).

Permirkimo laikas: >420/>420 min.

Drėgmės sugeriamumas, %:

po 7 val. 12/14

Mezeris:

Išilginiai lenkimai 29787/25971

Drėgmės sugeriamumas, %:

Po išilginių lenkimų 10/12.

17 pavyzdys

a) Į aparatą su maišikliu 50 °C temperatūroje įpilama 30,5 g vandens ir 5,5 g 45 % natrio šarmo vandeninio tirpalo. Lėtai maišant, sudedama organinė fazė, susidedanti iš 18 g amido (iš 1 pavyzdžio), 40 g aukštai verdančios mineralinės alyvos ir 6 g dimetilpolisiloksano, kurio klampumas 350 mPa.s, po to maišoma iki homogeninės konsistencijos.

b) Mišinys iš a) dalies naudojamas procese, aprašytame 16 pavyzdyje, ir gaunami tokie rezultatai:

Bally penetrometras (10 % nuosėdų)

Permirkimo laikas: >420/>420 min.

Drėgmės sugeriamumas, %:

po 7 val. 7/8

Mezeris:

Išilginiai lenkimai 48123/48316

Drėgmės sugeriamumas, %:

po išilginių lenkimų 9/8.

18 pavyzdys

Buvo panaudotas išradime siūlomas amidas iš 1 pavyzdžio.

Į aparatą su maišikliu įpilama 39 g vandens ir 3 g 45 % natrio šarmo apie 50 °C temperatūroje. Po to, lėtai maišant, įdedama organinė fazė, susidedanti iš 6 g 1 pavyzdžio amido, 1,6 g oleino rūgšties sarkozido, 40 g aukštai verdančios mineralinės alyvos ir 5 g dimetilpolisiloksano, kurio klampumas 35 mPa.s, ir homogenizuojama.

Taip gautas produktas naudojamas procese neperšlampamai odai gauti, aprašytame 16b pavyzdyje. Gauti tokie rezultatai:

Bally penetrometras (10 % nuosėdų).

Permirkimo laikas: >420/>420 min.

Drėgmės sugeriamumas, %:

po 7 valandų 9/10

Mezeris:

Išilginiai lenkimai 29885/30147

Drėgmės sugeriamumas, %:

Po išilginių lenkimų 14/11,6.

19 pavyzdys

a) Į aparatą su maišikliu apie 50 °C temperatūroje įpilama 39 g vandens ir 4 g 45 % natrio šarmo. Maišant įdedama organinė fazė, susidedanti iš 12 g 4 pavyzdžio amido, 35 g aukštai verdančio angliavandenilio, 5 g dimetilpolisiloksano, kurio klampumas 100 mPa.s, ir 5 g dalinai esterintos fosforo rūgšties (alfolio 12-18, po reakcijos su P₂O₅, molių santykis 3:1) ir maišoma iki homogeninės konsistencijos.

b) Panaudojus 16 pavyzdyje aprašytą procedūrą, buvo gauti tokie rezultatai:

Bally penetrometras (10 % nuosėdų).

Permirkimo laikas: >7/>7 val.

Drėgmės sugeriamumas, %:

po 7 valandų: 13,3/12,0

Mezeris:

Išilginiai lenkimai 15849/16717

Drėgmės sugeriamumas, %:

Po išilginių lenkimų 12/8

20 pavyzdys

Naudojamas 13 pavyzdyje aprašytas produktas. Į aparatą su maišikliu įdedama 20 g šios medžiagos ir 68,4 g chlorparafino, kurio grandinėje yra 40 % chlo, maišoma 100-105 °C temperatūroje iki homogeninės konsistencijos. Atvėsinus iki apie 70 °C, į mišinį neutralizavimui pridedama 11,6 g diizopropilamino.

Šis mišinys naudojamas toliau duodamame procese neperšlampamai odai gauti ir tiriamas jo poveikis:

Medžiaga: karvių odos, mėlynos spalvos, storis po nubrožimo - 2 mm.

Procentai skaičiuojami pagal svorį po nubrožimo.

Perplovimas:	300 % vandens	35 °C	
	0,5 % acto rūgšties 1:5		15 min.

Plovimo tirpalą išleisti.

Neutralizacija:	100 % vandens	35 °C	
	2 % natrio formiato, neištirpinto		15 min.
	+ 0,5 % natrio bikarbonato 1:10		90 min.

Plovimo tirpalai - pH: 5,3

Skersinis odos pjūvis bromkrezolio žaliajo:žydrojo atžvilgiu.

Plovimo tirpalą išleisti.

Perplovimas:	300 % vandens	30 °C	10 min.
--------------	---------------	-------	---------

Plovimo tirpalą išleisti.

Dažymas:	100 % vandens	30 °C	
----------	---------------	-------	--

Baigiamasis rauginimas:	1 % juodų dažų chromo odai TU 141 % 1:20		20 min.
	+ 4 % Tanigano QF**, neištirpinto		30 min.
	+ 12 % neištirpinto kvebracho, esant 6 aps./min.		per naktį.

Rauginimas:	+ 200 % vandens	60 °C	20 min.
-------------	-----------------	-------	---------

Plovimo tirpalą išleisti.

Perplovimas: 300 % vandens 60 °C 10 min.

Plovimo tirpalą išleisti.

Hidrofobizacija: 100 % vandens 60 °C

Fiksavimas: 8 % hidrofobizacijos priemonės 1:4 60 min.

+ 1 % skruzdžių rūgšties 1:5 15 min.

+ 3 % baichromo F 60 min.

Plovimo tirpalai - pH: 3,6 - 3,7.

Plovimo tirpalą išleisti.

Perplovimas 3 kartus: 300 % vandens 25 °C po 10 min.

Plovimo tirpalą išleisti.

Oda per naktį padžiovinama ant ožio, išstampoma, padžiovinama vakuume (80-85 °C, 2 min.), išvėdinama ore, sudrėkinama, suminkštinama, išlyginama vakuume (80-85 °C, 30 sek.). Jokių išskirtinių pastebėjimų darbų šlapioje būsenoje metu nebuvo.

Bally penetrometras: (10 % nuosėdų).

Permirkimo laikas: >7/>7 val.

Drėgmės sugeriamumas, %:

po 7 valandų 13,1/8,2.

Mezeris:

Išilginiai lenkimai 15407/14320.

Drėgmės sugeriamumas, %:

Po išilginių lenkimų 7,7/5,0.

21 - 25 pavyzdžiai

Sumaišoma 25 g junginio, kurio formulė I, 25 g aukštai verdančios mineralinės alyvos ir toks kiekis trietilamino, kurio reikia rūgštinei grupei neutralizuoti. Mišinys emulguojamas 200 g vandens 60 °C temperatūroje. Tokie mišiniai naudojami kaip hidrofobizavimo priemonės techninio taikymo receptūroje, aprašytoje 16 pavyzdyje. Bandymų rezultatai duoti 1 lentelėje.

1 lentelė

Pavyzdys	Naudojamas junginys	Bally penetrometras, vandens praėjimo laikas (min.)	(10% atspaudimas) vandens sugėrimas, %	Valandų skaičius
21	amidas (iš 6 pavyzdžio)	apie 360	8	6
22	sulfamidas (iš 9 pavyzdžio)	23	55	1
23	sulfamidas (iš 10 pavyzdžio)	135	13	1
24	karbamido darinys (iš 11 pavyzdžio)	48	58	2
25	karbamido darinys (iš 12 pavyzdžio)	10	67	2

26 palyginamasis pavyzdys

Sumaišyta 20 g produkto, gauto pagal 1, 6 arba 13 pavyzdyje aprašytas metodikas, arba toks pat kiekis žinomų junginių iš JAV patento Nr.2.468.012 (oleino rūgšties sarkozido arba oleilaminopropano rūgšties) su 68,4 g chlorparafino, kurio grandinėje yra 40 % chloro, ir neutralizacijai reikalingas diizopropilolamino kiekis. Bandymas atliekamas pagal 20 pavyzdyje aprašytą metodiką. Rezultatai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė

Junginys	V-testas išilginiai lenkimai	Drėgmės sugeriamumas, %
1-o pavyzdžio	25600/23900	9,0/9,8
6-o pavyzdžio	12000/14000	6,0/7,0
13-o pavyzdžio	15400/14300	7,7/5,0
Oleino rūgšties sarkozidas (oleil-CON(CH ₃)CH ₂ COOH)	13000/12600	15,0/22,1
Oleilaminopropano rūgštis (oleil-NHCH ₂ CH ₂ COOH)	4600/1400	11,0/7,6

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. N,N-dipakeistos β -aminopropano rūgštys, kurių bendra formulė I:



kurioje: R_1 yra sočiojo arba nesočiojo alkilo radikalas arba alkoksialkilo radikalas, turintis 1-22 anglies atomus, geriau 12-18 anglies atomų,

R_2 yra alkilo radikalas, turintis 1-18 anglies atomų, sočiojo arba nesočiojo karboksialkilo radikalas, turintis 3-4 anglies atomus, karboksifenilo radikalas arba karboksilo radikalas ($-\text{COOH}$),

R_3 yra vandenilis arba CH_3 ,

X yra vandenilis, šarminis metalas, žemės šarminis metalas, amonis, alkilamonis arba alkanolamonis ir

A yra a) $\text{C}=\text{O}$, b) SO_2 , c) $-\text{CONH}-$ arba d) alkileno radikalas, turintis 0-3 anglies atomus,

pasižyminčios emulguojančiomis ir paviršiaus aktyviomis savybėmis, skirtos odų ir kailių hidrofobizacijai.

2. N,N-dipakeistų β -aminopropano rūgščių pagal 1 punktą gavimo būdas, besiskiriantis tuo, kad

a) alkilaminus jungia prie akrilo arba metakrilo rūgšties ekvimoliniais kiekiais 40-130 °C temperatūroje, ir

b) gautą produktą N-acilina ekvimoliniais kiekiais karboksilinių rūgščių anhidridų, izocianatų, karboksi- arba sulforūgščių chloranhidridų, ir gauna I formulės junginį, neužterštą šalutiniais produktais.