

URZĄD PATENTOWY



C 07c 87/30

## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

# OPIIS PATENTOWY

Nr 26111.

Kl. 12 o, 26/01.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
(Frankfurt n. M., Niemcy).

**Sposób wytwarzania środków do zwilżania, rozpraszania, wyrównywania,  
prania i podobnych celów.**

Zgłoszono 22 czerwca 1936 r.

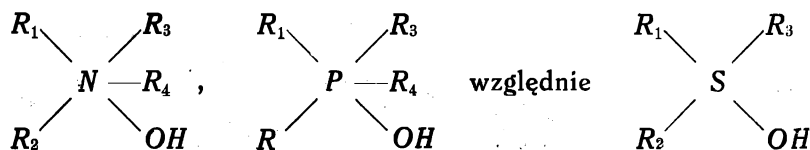
Udzielono 25 stycznia 1938 r.

Pierwszeństwo: 22 czerwca 1935 r. (Niemcy).

Wykryto, że można otrzymywać wartościowe produkty kondensacji, jeśli do czwartorzędowych związków amonowych lub fosfonowych albo do trzeciorzędowych związków sulfonowych, albo też do związków organicznych, zawierających azot, fosfor lub siarkę i zdolnych do wytwarzania związków „...onowych”, wprowadzi się — za pomocą kondensacji z wielowartościowymi alkoholami alifatycznymi o małym ciężarze cząsteczkowym lub ich pochodnymi względnie z dającymi się z nich otrzymać wieloeterami albo ich pochodnymi

— jedną lub kilka reszt eterowych lub wieloeterowych, a otrzymane produkty, o ile nie stanowią one jeszcze czwartorzędowych względnie trzeciorzędowych związków „...onowych”, przeprowadza się w tego rodzaju związki przez traktowanie za pomocą środków alkylujących lub aryłujących.

Pod czwartorzędowymi związkami amonowymi i fosfonowymi oraz pod trzeciorzędowymi związkami sulfonowymi należy rozumieć związki pochodzące od pięciowartościowego azotu lub fosforu względnie od czterowartościowej siarki o wzorach:



w których litery  $R_1, R_2, R_3, R_4$  są to rodniki organiczne.

Otrzymywanie produktów kondensacji może być uskuteczniane w ten sposób, że np. na czwartorzędowe związki amonowe, zawierające jedną lub kilka grup ze zdolnymi do reakcji atomami wodoru, np. grupy hydroksylowe, karboksylowe, aminowe, merkaptogrupy i grupy podobne, działa się tlenkami alkylenowymi o małym ciężarze cząsteczkowym lub związkami, wytwarzającymi te tlenki, albo też reagującymi jak one. Można również do czwartorzędowych związków amonowych lub podobnych, stosowanych jako materiały wyjściowe, wprowadzać gotowe już utworzone reszty wieloeterowe, np. za pomocą kondensacji związków amonowych z wieloeterami, zawierającymi zdolne do reakcji atomy lub grupy atomów. Tak np. związki amonowe, zawierające grupy hydroksylowe lub aminowe, można kondensować ze związkami wieloeterowymi, w których na końcu łańcucha eterowego znajduje się atom chlorowcowy, np.  $\omega$ -chloro-czteroetylenoglikol, albo też estryfikować związki amonowe, zawierające grupy karboksylowe, za pomocą związków wieloeterowych. Wielkość cząsteczki reszt eterowych, które mają być wprowadzone, może się zmieniać w szerokich granicach; dobiera się ją na ogół w zależności od właściwości, jakie się chce nadać produktowi końcowemu. Przy zastosowaniu tlenku etylenu względnie związków wieloglikolowych można otrzymywać np. bardzo wartościowe produkty wprowadzając reszty, zawierające 1, 2, 4, 10, 20 i więcej grup  $-C_2H_4-$ .

W celu wprowadzenia wspomnianych reszt wieloeterowych do wymienionych materiałów wyjściowych można zastosować

np. tlenek etylenu, tlenek propylenu, glicyd, epichlorohydrynę, dwuchlorohydrynę, eter  $\beta, \beta^1$ -dwuchlorodwuetylowy, glikol, glicerynę, wieloglicerynę względnie glikolochlorohydrynę albo chlorek wieloglicerynowy lub związki podobne. Do reakcji można również stosować kolejno jedno po drugim rozmaite z wymienionych związków, zdolnych do reakcji. Kondensację związków amonowych i podobnych z wymienionymi powyżej tlenkami alkylenowymi lub alkoholami najlepiej jest przeprowadzać w obecności substancji lub środków kondensujących, działających katalitycznie, np. zasadowo reagujących substancji takich, jak wodorotlenki potasowców, octan sodu, metylan względnie etylan sodowy lub potasowy, pirydyna, albo też w obecności substancji o czynnej powierzchni, np. ziemi bielącej, węgla aktywowanych i podobnych, lub w obecności siarczanu niklu. Warunki pracy, jakie należy zastosować, dobiera się w zależności od rodzaju materiałów wyjściowych i rodzaju związków, jakie mają być z nimi kondensowane. Jeśli do wprowadzenia reszt wieloeterowych zastosuje się np. tlenek etylenu lub tlenek propylenu, to w tym przypadku okazuje się korzystnym przeprowadzenie procesu w naczyniu zamkniętym, ewentualnie pod ciśnieniem. Przy stosowaniu innych związków, mniej lotnych, np. glikolu lub gliceryny, wystarcza już często ogrzewanie składników reakcyjnych pod chłodnicą zwrotną.

Można również otrzymywać produkty wymienionego powyżej rodzaju, jeśli do związków, zawierających w cząsteczce atomy azotu, fosforu lub siarki i zdolnych do tworzenia związków „...onowych”, wprowa-

dza się reszty wieloeterowe przez traktowanie tlenkami alkylenowymi o małym ciężarze cząsteczkowym, glikolem, gliceryną i związkami pokrewnymi, a otrzymane w ten sposób związki przeprowadza się następnie w znany sposób w związki czwartorzędowe. Na przykład do związków, zawierających oksygrupy, grupy karboksylowe lub aminowe, takich jak dwuetylobutanoloamina, sarkozyna lub asymetryczna dwumetylo - etyleno - dwuamina, przez działanie tlenkiem etylenu lub substancjami podobnymi wprowadza się łańcuchy wieloeterowe o dużym ciężarze cząsteczkowym, a otrzymane w ten sposób aminy przeprowadza się w odpowiednie związki czwartorzędowe, np. przez działanie siarczanem dwumetylowym lub dwuetylowym albo przez przyłączanie bromku etylu, chlorku benzylu lub związku podobnego. W niektórych przypadkach można również przez działanie tlenkami alkylenowymi lub podobnymi związkami do wymienionych związków zawierających azot, fosfor i siarkę wprowadzać reszty wieloeterowe i jednocześnie z tym powodować wytwarzanie się odpowiednich związków czwartorzędowych.

Szczególnie wartościowymi są takie produkty, które oprócz reszt wieloeterowych zawierają w cząsteczce reszty alifatyczne o dużym ciężarze cząsteczkowym. W celu wytworzenia tych produktów wychodzi się od takich czwartorzędowych związków amonowych, fosfonowych lub sulfonowych, które zawierają już te reszty. Materiałami wyjściowymi, odpowiednimi do tego sposobu pracy, są np.: wodorotlenek dodecylo - dwumetylo - oksyetyloamonowy; wodorotlenek stearylo - trójoksyetyloamonowy; mono - ester kwasu olejowego, otrzymany z kwasu olejowego i wodorotlenku cztero - oksyetyloamonowego; następnie chlorek dodecylo - dwumetylo - karboksymetylo - amonowy; produkt przemiany chlorku okto - decylo - dwumetylo - chloroetyloamonowe-

go pod działaniem etylenodwuaminy; do tego celu nadają się również czwartorzędowe związki amonowe wieloamin, posiadające jeden lub większą liczbę 5-ciowartościowych atomów azotu, np. produkt działania siarczanu dwumetylowego na stearylo - dwuetylenotrójaminę; czwartorzędowy związek amonowy oleylopiperazyny; czwartorzędowy związek amonowy, który się otrzymuje przez przyłączenie bromku dodecyloowego, chlorku dodecyloksymetylowego lub chlorku dodecyloitiometylowego do tetrametylo -  $\beta$  - oksypropyleno - dwuaminy; następnie nadaje się również tlenek oleylodwuoksyetylaminy i związki podobne. Do tych materiałów wyjściowych wprowadza się żądane reszty eterowe.

Można również przez traktowanie siarczanem dwumetylowym i podobnymi środkami przeprowadzać związki o dużym ciężarze cząsteczkowym, zawierające reszty wieloeterowe i azot, fosfor lub siarkę, w czwartorzędowe związki amonowe. Jako materiały wyjściowe do wykonywania tej odmiany sposobu nadają się np. etery lub wieloetery stearylo - lub oleylo - aminy; dodecyloaminy; didodecyloaminy; okto - decylo - etyleno - dwuamina; dodecylo - propyleno - dwuamina; następnie wieloetery amidów, np. powstające z amidu kwasu olejowego, otrzymanego z etylenodwuaminy, trójetylenoczteroaminy lub aminosorbitu, albo też z produktu, otrzymanego z trójetylenoczteroaminy, poddanej przemianie za pomocą trójchloro - parafin (twardych), lub wreszcie z oleylo - amidu piperazyny.

Jeśli jako materiały wyjściowe stosuje się wieloetery amin o małym ciężarze cząsteczkowym, np. produkty działania tlenu etylenu na dwubutyloaminę, dwuamino - propanoloaminę lub asymetryczną dwuetyloetyleno - dwuaminę, czterometylo -  $\beta$  - oksypropyleno - dwuaminę lub aminosorbit, to wprowadzenie reszty o dużym ciężarze cząsteczkowym może nastąpić jed-

nocześnie z przeprowadzeniem związków w czwartorzędowe związki amonowe, o ile do przemiany zastosuje się alkylochloorowce o dużym ciężarze cząsteczkowym, np. bromek oktodecyłowy, jodek cetyłowy i związki podobne.

Oprócz wymienionych łańcuchów eterowych i reszt alifatycznych o dużym ciężarze cząsteczkowym mogą opisane związki zawierać również mieszane reszty alifatyczno - aromatyczne, aromatyczne lub też heterocykliczne. Reszty heterocykliczne mogą z kolei zawierać podstawniki lub też, o ile są pochodzenia alifatycznego, mogą być w łańcuchu węglowym przerywane innymi niż węgiel wielowartościowymi atomami lub grupami atomów. Jako podstawniki należy wymienić np. oksygrupy, grupy karbonyłowe, karboksylowe, nitrowe, aminowe, eterowe, estrowe lub merkaptogrupy, jak również atomy chlorowca.

Wieloetery, stosowane jako materiały wyjściowe, lub też produkty otrzymywane według niniejszego sposobu mogą, o ile zawierają one jeszcze zdolne do reakcji grupy, np. grupy hydroksylowe, karboksylowe, aminowe lub merkaptogrupy, ulegać przemianie pod działaniem zdolnych do reakcji związków, np. kwasu chloroetanosulfonowego, chlorooctowego, chlorobezwodników kwasów tłuszczowych o dużym ciężarze cząsteczkowym, estrów kwasu chlorowęglowego, izocyjanianów, kwasu fosforowego, środków stosowanych do sulfonowania, takich jak kwas chlorosulfonowy lub związki podobne, przy czym otrzymuje się również bardzo wartościowe produkty, częściowo łatwo rozpuszczalne w wodzie.

Sposób według wynalazku niniejszego służy do otrzymywania produktów, posiadających w wysokim stopniu właściwości zwilżania, rozpraszania, wyrównywania, prania i zmiękczenia, jak również wykazujących dobre działanie jako koloid ochronny. Dzięki temu mogą związki te znaleźć zastosowanie np. jako środek pomocniczy

do najrozmaitszych celów przemysłu włókienniczego, skórzanego, papierowego, lakierniczego, garbnikowego i kauczukowego. Na przykład nadają się one jako środki pomocnicze przy bieleniu, ługowaniu, karbonizacji, merceryzacji, farbowaniu, drukowaniu, jak również przy dodatkowym traktowaniu i wstępnym zaprawianiu oraz przy usuwaniu wyfarbowań, następnie do prania, folowania, apretowania, nasycania tkanin w celu uczynienia ich nieprzemakalnymi, jak również przy matowaniu i zapobieganiu mięciu się materiałów włókienniczych. Mogą one również znaleźć zastosowanie jako materiały dodatkowe do mas i kąpieli przędziwowych przy otrzymywaniu jedwabiu sztucznego, jak również jako materiały dodatkowe do smarów, olejów włókienniczych, mas do czyszczenia podłóg oraz środków do czyszczenia obuwia. Korzystne jest również w wielu przypadkach zastosowanie ich przy wyrobie środków do zwalczania szkodników, środków farmaceutycznych i produktów kosmetycznych, jak również jako środków do pławienia rud.

Szczególnie korzystnym jest zastosowanie powyżej opisanych produktów w kąpieliach farbiarskich z barwników kadziowych, bezpośrednich, kwaśnych, zasadowych lub barwników służących do farbowania jedwabiu octanowego, ponieważ nie powodują one w tych przypadkach żadnych niepożądanych osadów.

Opisane związki można stosować bądź jako takie w postaci wolnych zasad, bądź w postaci ich soli, np. chlorków, siarczanów, fosforanów, następnie w postaci ich soli z organicznymi kwasami sulfonowymi lub estrami kwasu siarkowego, z kwasami karbonowymi o dużym ciężarze cząsteczkowym, np. kwasem olejowym, kwasem z oleju kokosowego lub podobnymi. Można je jednak również stosować razem z innymi znanymi pomocniczymi środkami włókienniczymi i środkami podobnymi. Jako odpowiednie pomocnicze środki włókiennicze

naależy tu wymienić: mydła, estry kwasu siarkowego i związków alifatycznych o dużym ciężarze cząsteczkowym; rzeczywiste kwasy sulfonowe związków aromatycznych i alifatycznych o dużym ciężarze cząsteczkowym; produkty kondensacji chlorobezwodników kwasów tłuszczowych z produktami odbudowy białek, kwasami aminokarboowymi i podobnymi; czwartorzędowe związki amonowe; produkty kondensacji tlenków alkylanowych z organicznymi związkami, zawierającymi w cząsteczce oksygrupy, grupy karboksylowe, aminowe lub merkaptogrupy. Odpowiednie pomocnicze środki włókiennicze stanowią następnie: skrobia, dekstryna, pochodne celulozy, ługi odpadkowe po celulozie siarczynowej, jak również sole nieorganiczne, np. orto-, piro- i meta - fosforany, albo sól glauber-ska, następnie klej, słuzy roślinne, żywice, woski, oleje tłuszczowe, związki spolimeryzowane, rozpuszczalniki organiczne, np. czterochlorek węgla, cykloheksanol i związki podobne. Opisane produkty kondensacji można również stosować razem ze środkami utleniającymi, jak np. dwutlenkiem wodoru, nadboranem, lub też środkami redukującymi, np. podsiarczynem sodowym. Można również wytwarzać preparaty, zawierające produkty kondensacji, np. preparaty barwnikowe i mydlane, środki napawające i podobne.

Przykład I. 1 mol stearyloaminy kondensuje się z 10 molami tlenu etylenu w temperaturze 50 — 70°C przy użyciu katalizatora, np. metylanu sodu. Tlenek etylenu można wprowadzić w postaci gazu; można jednak również użyć od razu całkowitą ilość tlenu etylenu w postaci ciekłej, stosując go w tym przypadku w naczyniu zamkniętym. Otrzymuje się żółtobrunatną, przezroczystą, stałą masę. Wytworzony produkt alkyluje się następnie przez traktowanie siarczanem dwumetylowym. Otrzymuje się przy tym czwartorzędowy związek amonowy w postaci rozpuszczalnego w wo-

dzie, brudno zabarwionego oleju, będącego doskonałym środkiem wyrównującym barwniki kadziowe.

Otrzymany produkt nadaje się również doskonale jako środek dodatkowy do kąpiei zaprawowych lub wywołujących przy wytwarzaniu barwników azowych na włóknie.

Jeśli jako produkt wyjściowy stosuje się produkt reakcji otrzymany z około 20 moli tlenu etylenu i jednego mola stearyloaminy i proces przeprowadza się w taki sam sposób, to otrzymuje się bardzo dobry środek wyrównujący i nadający się do farbowania włókien na wskroś przy stosowaniu barwników bezpośrednich.

Przykład II. Na jeden mol etylenodwuaminy działa się około 12 molami tlenu etylenu w temperaturze 80°C pod ciśnieniem 5 atm. Otrzymany w ten sposób rozpuszczalny w wodzie produkt o charakterze wosku poddaje się przemianie za pomocą jednego mola bromku oktodecyłowego. Otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie olej, będący bardzo dobrym środkiem wyrównującym przy stosowaniu barwników kwaśnych, jak również chromowych związków zespolonych tych barwników.

Zamiast etylenodwuaminy można również stosować  $\beta, \beta'$  - dwubutyloetylenodwuaminę; otrzymuje się przy tym produkt o podobnych właściwościach.

Przykład III. Na jeden mol wodorotlenku dodecylo - dwumetylo - oksyetyloamonowego działa się w temperaturze 60 — 80°C pod ciśnieniem 5 atm 6 molami tlenu etylenu w obecności 0,5% -owego ługu sodowego. W ten sposób otrzymuje się produkt rozpuszczalny w wodzie o dużej zdolności zwilżania i prania.

Jeśli w powyżej podany sposób skondensuje się wodorotlenek stearylotrójoksyetyloamonowy z 1 — 2 molami tlenu etylenu, to otrzymuje się również rozpuszczalny w wodzie produkt, nadający się zwią-

szcza jako środek zmiękczający do jedwabiu sztucznego.

Jeśli na wodorotlenek stearylo - trójoksyetyloamonowy działa się około 8 mólami tlenu etylenu, a otrzymaną zasadę przeprowadza się w sól kwasu stearynowego, wówczas otrzymuje się rozpuszczalny w wodzie produkt, nadający się również doskonale jako środek zmiękczający, np. do jedwabiu wiskozowego. Jako materiał wyjściowy do kondensacji z tlenkiem etylenu można również stosować mydło, otrzymane ze stearyloaminy i kwasu stearynowego, przy czym otrzymuje się produkt o podobnych właściwościach.

Przykład IV. Na wodorotlenek cztero-oksyeetyloamonowy działa się około 10 mólami tlenu propylenu w temperaturze 70 — 90°C w ciągu 4 godzin pod ciśnieniem 4 — 5 atm. Otrzymuje się produkt nie reagujący już zasadowo, nadający się bardzo dobrze do rozrabiania trudno rozpuszczalnych barwników, np. barwników zasadowych, który może znaleźć zastosowanie jako materiał dodatkowy do past drukarskich.

Przykład V. Jeden mol metyldodecylloaminy poddaje się przemianie za pomocą około 10 moli tlenu etylenu z dodatkiem 0,5% etylanu sodowego w temperaturze podwyższonej, a otrzymany produkt kondensacji, rozpuszczalny w wodzie, traktuje się następnie dodatkowo siarczanem dwumetylowym w celu wytworzenia czwartorzędowej zasady amonowej. Otrzymuje się produkt wykazujący doskonałe właściwości wyrównyujące przy stosowaniu barwników kadziowych i dający się z korzyścią zastosować przy farbowaniu barwnikami oznaczonymi jako Naftole AS.

Barwniki kadziowe dają się w kadziach, zawierających niewielkie ilości powyżej wspomnianego związku amonowego, dokładnie usuwać z włókien przemysłowych, zwłaszcza korzystnie z dodatkiem oleylo-sarkozyny.

Przykład VI. Na jeden mol oleyloaminy działa się 8 mólami tlenu etylenu z dodatkiem 0,5% -owego ługu sodowego w temperaturze podwyższonej, a otrzymany produkt kondensacji traktuje się siarczanem dwumetylowym w takiej ilości, aby powstał czwartorzędowy związek amonowy. Związek ten stanowi bardzo skuteczny środek piorący.

Jeśli jako materiał wyjściowy stosuje się produkt reakcji wytworzony z 12 moli tlenu etylenu i jednego mola oleyloaminy, który się traktuje w taki sam sposób siarczanem dwumetylowym, to otrzymuje się bardzo skuteczny środek do folowania przy stosowaniu do kąpieli zasadowych i kwaśnych. Otrzymany produkt, zastosowany razem z mydłem w twardej wodzie, zapobiega wypadaniu mydła wapniowego.

Przykład VII. Do produktu kondensacji, otrzymanego z 93 części wagowych oleyloaminy i 62 części wagowych tlenu etylenu, dodaje się mieszając w temperaturze 20 — 30°C powoli 43 części wagowe siarczanu dwumetylowego. Sól metylosiarczanową czwartorzędowego związku amonowego, otrzymaną w ten sposób, zadaje się następnie powoli w temperaturze 0 — 10°C 40 częściami wagowymi kwasu chlorosulfonowego. Po dokonanym sulfonowaniu miesza się otrzymaną mieszaninę z 300 częściami wagowymi 14% -owego ługu sodowego otrzymując w ten sposób jasną pastę rozpuszczalną w wodzie.

Przy farbowaniu merceryzowanego płótna angielskiego (kalikotu) za pomocą 1% -owego roztworu (w obliczeniu na wagę wyrobu włókienniczego) barwnika Hydronblau R Pulver (porówn. Schultz, Farbstofftabellen 1930, tom I, Nr 1111) z dodatkiem 0,1 części wagowej około 40% -owej powyżej wymienionej pasty na litr kąpieli farbiarskiej otrzymuje się bardzo równe wyfarbowania.

Przykład VIII. Na 1 mol stearyloaminy działa się 12 mólami tlenu etylenu z

dotatkiem 0,5% etylanu sodowego; do mieszaniny reakcyjnej dodaje się oprócz tego jeszcze jeden mol etyleno - chlorohydryny i ogrzewa następnie na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 2 — 3 godzin. Otrzymuje się jasnobrunatny, rozpuszczalny w wodzie olej, posiadający bardzo dobre właściwości piorące, zwłaszcza w stosunku do wełny i bawełny, który dzięki temu może z wielką korzyścią znaleźć zastosowanie przy uszlachetnianiu wełny oraz przy praniu materiałów białych. Produkt ten może być z korzyścią stosowany razem z preparatami enzymatycznymi, nadboranami, fosforanami, np. z piro- lub meta - fosforanami i środkami podobnymi.

Przykład IX. Jeden mol amidu, otrzymanego z jednego mola kwasu olejowego i jednego mola etylenodwuaminy lub jednego mola fenylenodwuaminy, traktuje się za pomocą około 15 moli tlenu etylenu i otrzymany produkt kondensacji obrabia się następnie siarczanem dwumetylowym; otrzymuje się produkt o bardzo dobrych właściwościach rozpraszania.

Jako materiały wyjściowe można zamiast wymienionych amidów stosować również np. dodecylopropylenodwuaminę lub p - aminofenol. W tych przypadkach otrzymuje się bardzo skuteczne środki oczyszczające i zwilżające.

#### Zastrzeżenia patentowe.

##### 1. Sposób wytwarzania środków do

zwilżania, rozpraszania, wyrównywania, prania i podobnych celów, znamienny tym, że do czwartorzędowych związków amonowych lub fosfonowych, do trzeciorzędowych związków sulfonowych albo też do związków organicznych, zawierających atomy azotu, fosforu lub siarki i zdolnych do tworzenia związków „...onowych” przez kondensację z wielowartościowymi alkoholami alifatycznymi o małym ciężarze cząsteczkowym lub ich pochodnymi względnie otrzymywanymi z nich wieloeterami albo ich pochodnymi, wprowadza się jedną, najlepiej zaś wiele reszt eterowych lub reszt wieloeterowych, a otrzymane produkty, o ile nie są jeszcze czwartorzędowymi względnie trzeciorzędowymi związkami „...onowymi”, przeprowadza się w te związki przez traktowanie środkami alkylującymi lub aryłującymi.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że otrzymane związki „...onowe” poddaje się przemianie za pomocą związków organicznych, zawierających atomy chlorowcowe, albo za pomocą dowolnych kwasów lub ich pochodnych, zdolnych do reakcji.

I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft.  
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,  
rzecznik patentowy.