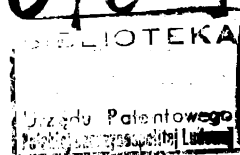


Warszawa, 10 listopada 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 07c 91/26

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23850.

Kl. 12 q, 32/01.

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

Sposób otrzymywania czwartorzędowych związków amonowych.

Zgłoszono 21 sierpnia 1935 r.

Udzielono 7 września 1936 r.

Pierwszeństwo: 26 września 1934 r. (Niemcy).

Proponowano już otrzymywanie odpowiednich zasad amonowych przez działanie tlenku etylenu na stężony roztwór trójmetyloaminy. Jeżeli aminy trzeciorzędowe, które zawierają rodniki oksyalkylowe, traktuje się w odpowiedni sposób, wówczas nie otrzymuje się czwartorzędowych zasad amonowych, lecz substancje typu eterów oksyalkylowych.

Obecnie stwierdzono, że można otrzymywać czwartorzędowe związki amonowe, działając na aminy trzeciorzędowe, zawierające w cząsteczce co najmniej jedną grupę oksyalkylową, tlenkami alkylenowymi, jeżeli odczyn zasadowy mieszaniny reakcyjnej zmniejsza się przynajmniej na początku reakcji prawie do odczynu obo-

jętnego. Przebieg reakcji jest najkorzystniejszy, gdy stężenie jonów wodorowych posiada wartość p_H , wynoszącą 8 — 9,6, przyczem na początku reakcji wartość p_H wynosi mniej niż 9, a jest jeszcze korzystniej, gdy wartość ta wynosi mniej niż 8,5. W ten sposób otrzymuje się czwartorzędowe związki amonowe z dobrą wydajnością. Jako materiały wyjściowe można stosować z jednej strony aminy trzeciorzędowe, które zawierają jedną, dwie lub trzy grupy oksyalkylowe, a z drugiej strony tlenki alkylenowe, takie jak tlenek etylenu lub tlenek propylenu. Można stosować trzeciorzędowe aminy hydroksyalkylowe rdzeni o długich łańcuchach, np. o więcej niż 6 atomach węgla, jak również aminy

hydroksyalkylowe o małym ciężarze cząsteczkowym. Reakcję przeprowadza się najkorzystniej w temperaturze od 50° do 100°C, lecz można również stosować temperatury niższe lub wyższe.

Odpowiednie stężenie jonów wodorowych uzyskuje się przez całkowite lub częściowe zobojętnienie aminy kwasami organicznymi, takimi jak kwas mlekowy, kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas masłowy lub kwasy tłuszczowe o większym ciężarze cząsteczkowym, mianowicie te, które zawierają więcej niż 6 atomów węgla w cząsteczce, np. kwas stearynowy, lub przez częściowe zobojętnienie mocnym kwasem nieorganicznym, takim jak kwas solny, siarkowy lub fosforowy; do uzyskania odpowiedniego stężenia jonów wodorowych można również stosować kwaśne sole kwasów wielozasadowych. Dodawanie substancji kwaśnych odbywa się przed uskutekowaniem reakcji lub podczas trwania reakcji. Otrzymane czwartorzędowe związki amonowe w odróżnieniu od odpowiednich substancji typu eterów oksyalkylowych nie mogą być bez rozkładu destylowane pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak np. czwartorzędowy związek amonowy, otrzymany z trójetanoloaminy i tlenku etylenu, przy destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem wydzielą znaczne ilości glikolu etylenowego. W celu odróżnienia i oddzielenia czwartorzędowych związków amonowych od odpowiednich substancji typu eteru oksyalkylowego (które tworzą się w niewielkich ilościach, jako produkty uboczne) wyzyskuje się różnicę stopnia ich rozpuszczalności. Naprzykład chlorek czteroetanolaoamonowy rozpuszcza się łatwo w alkoholu etylowym, podczas gdy chlorowodorki trójetanoloaminy i eteru oksyalkylowego, otrzymane z trójetanoloaminy i tlenków alkylenowych, nie rozpuszczają się w alkoholu etylowym. Czwartorzędowe związki amonowe, otrzymywane według wynalazku niniejszego, rozpuszczają się

również w 35%-owym roztworze ługu sodowego. Mogą być one zidentyfikowane w postaci ich pochodnych: np. wodorotlenek czteroetanolaoamonowy może być zidentyfikowany w postaci jego związku benzoylowego.

Produkty, otrzymywane według wynalazku niniejszego, mogą być stosowane jako środki pomocnicze w przemyśle włókienniczym i pokrewnym, np. jako dodatki przy drukowaniu tkanin, jak również jako dodatki przy wytwarzaniu nici sztucznych, np. w kąpielach przedzalniczych, a następnie do otrzymywania past i proszków do farbowania tkanin.

Poniżej podano przykłady wykonania wynalazku, które jednak nie ograniczają zakresu wynalazku. Wyraz „część” w poniższych przykładach oznacza część wagową.

Przykład I. Do mydła, otrzymanego ze 150 części trójetanoloaminy i 280 części kwasu stearynowego dodaje się 1000 części wody. Stężenie jonów wodorowych w otrzymanej emulsji odpowiada wartości p_H , wynoszącej 8,0 — 8,2. 50 części tlenku etylenu wprowadza się do emulsji w ciągu dwóch do trzech godzin w temperaturze od 50° do 60°C. Stężenie jonów wodorowych odpowiada wówczas wartości $p_H = 8,4$. Otrzymany produkt rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór przezroczysty, i wykazuje dużą siłę pienienia.

Wodorotlenek czteroetanolaoamonowy może być odzyskany przez rozłożenie za pomocą stężonego roztworu ługu sodowego i odsączenie strąconego stearynianu sodu. Może on być zidentyfikowany przez przeprowadzenie go w związek benzoylowy.

Przykład II. 150 części trójetanoloaminy miesza się z roztworem 110 części 89%-owego kwasu fosforowego i 80 częściami ługu sodowego w 500 częściach wody. Stężenie jonów wodorowych posiada wartość p_H , wynoszącą 8,4. Następnie do mieszaniny tej wprowadza się w ciągu

dwóch lub trzech godzin 50 części tlenku etylenowego w temperaturze pokojowej. Wartość p_H stężenia jonów wodorowych wynosi wówczas 8,8. W ten sposób otrzymuje się fosforan dwusodowoczteroetanolamonowy. Wolna zasada może być oddzielona i zidentyfikowana w sposób, opisany w przykładzie I.

Zamiast fosforanu dwusodowego można również stosować w ilości odpowiedniej fosforan jednosodowy.

Przykład III. 50 części tlenku etylenowego wprowadza się w temperaturze 60°C w ciągu dwóch lub trzech godzin do roztworu 150 części trójetanolaminy w 600 częściach 3%-owego kwasu solnego. Wartość p_H stężenia jonów wodorowych w stosowanym roztworze, która na początku wynosi 8,2 do 8,4, wzrasta do 9,2 pod działaniem tlenku etylenu. Produkt reakcji odwadnia się, najkorzystniej w próżni, a następnie traktuje alkoholem etylowym i chlorowodorem gazowym. Otrzymuje się 73% chlorku czteroetanolamonowego, rozpuszczalnego w alkoholu etylowym, i 27% chlorowodoru eteru oksyetylowego trójetanolaminy, nierozpuszczającego się w alkoholu etylowym.

Przykład IV. 600 części trójetanolaminy rozpuszcza się w prawie równej ilości wody. Po dodaniu 150 części 24%-owego kwasu siarkowego wprowadza się 50 części tlenku etylenu. Skoro tylko wzmiankowana ilość tlenku przereaguje, dodaje się ponownie 150 części 24%-owego kwasu siarkowego i 50 części tlenku etylenu, czynność tę powtarza się dopóty, aż doda się łącznie 600 części 24%-owego kwasu siarkowego i 200 części tlenku etylenu. Wartość p_H stężenia jonów wodorowych roztworu początkowego, do którego została wprowadzona pierwsza porcja kwasu siarkowego, wynosi 8,1 — 8,4. Po dodaniu tlenku etylenu wartość p_H wzrasta do około 9,4.

Kwas siarkowy strąca się z mieszaniny reakcyjnej zapomocą wodorotlenku baru. Po usunięciu osadu otrzymuje się roztwór wodorotlenku czteroetanolamonowego, który z łatwością może być przeprowadzony w postać bezwodną przez odparowanie w próżni. Jeżeli na próbkę bezwodnego produktu podziała się alkoholem i chlorowodorem, wówczas otrzymuje się 83% chlorku czteroetanolamonowego i 16% chlorowodoru eteru jednoetanolowego trójetanolaminy [$HO \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot C_2H_4 - N = (C_2H_4 \cdot OH)_2$].

Przykład V. 150 części trójetanolaminy rozpuszcza się w 500 częściach wody i dodaje 40 części lodowatego kwasu octowego. Wartość p_H stężenia jonów wodorowych w otrzymanej mieszaninie wynosi 8,0 — 8,2. Do mieszaniny tej wprowadza się w ciągu dwóch lub trzech godzin 50 części tlenku etylenu w temperaturze od 50° — 60°C.

Otrzymany czwartorzędowy związek amonowy może być zidentyfikowany przez przeprowadzenie go w związek benzoylowy.

Przykład VI. 322 części butylodwuetanolaminy rozpuszcza się w 1500 częściach wody, poczem dodaje się 200 części 24%-owego kwasu siarkowego. Wartość p_H stężenia jonów wodorowych w otrzymanej mieszaninie wynosi 8,4. Następnie wprowadza się 50 części tlenku etylenu w temperaturze od 50° — 60°C, przyczem wartość p_H wzrasta do 9,2. Dodanie następnych 100 części 24%-owego kwasu siarkowego powoduje zmniejszenie wartości p_H do 8,0. Wówczas do mieszaniny dodaje się ponownie 50 części tlenku etylenu i wartość p_H wzrasta do 9,4. Kwas siarkowy usuwa się z roztworu przez strącenie go wodorotlenkiem baru, poczem osad odsącza się i roztwór odparowuje. Otrzymuje się wodorotlenek butylotrójetanolamonowy w postaci cieczy o dużej lepkości,

która rozpuszcza się w 35% -owym roztworze ługu sodowego.

Przykład VII. 234 części dwuetylojednoetanolaminy rozpuszcza się w 480 częściach 12% -owego kwasu siarkowego. Stężenie jonów wodorowych w tym roztworze posiada wartość p_H , wynoszącą 8,4. Następnie do mieszaniny tej wprowadza się 100 części tlenku etylenu, przyczem wartość p_H wzrasta do 8,8. Roztwór uwalnia się od kwasu siarkowego przez strącenie go wodorotlenkiem baru i odsączenie, poczem przez odparowanie otrzymuje się nawpół stałą masę, która rozpuszcza się z łatwością w 35% -owym roztworze ługu sodowego. Produktem reakcji jest wodorotlenek dwuetylodwuetanoloamonowy.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania czwartorzędowych związków amonowych, znamieny tem, że na aminy trzeciorzędowe, zawierające co najmniej jedną grupę oksyalkylową, działa się tlenkami alkylenowymi, przyczem odczyn zasadowy mieszaniny reakcyjnej zobojętnia się prawie całkowicie, przynajmniej na początku reakcji, zapomocą kwasów organicznych lub mocnych kwasów nieorganicznych.

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