

Warszawa, 12 września 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 21822.

Kl. 12 q, 29/02.

Polichemja Spółka z ograniczoną odpowiedzialnością
(Lwów, Polska).

**Sposób wytwarzania kwasów sulfonowych o wysokim ciężarze cząsteczkowym,
zawierających krańcowo położone grupy sulfonowe.**

Zgłoszono 8 października 1934 r.

Udzielono 9 lipca 1935 r.

Pierwszeństwo: 5 grudnia 1933 r. (Niemcy).

Znany jest już sposób, polegający na tem, że miesza się chlorki kwasów tłuszczowych ze związkami aromatycznymi, np. fenolami, i sulfonuje się te mieszaniny za pomocą kwasu chlorosulfonowego lub podobnych środków sulfonujących (porówn. patent francuski Nr 676336; patent brytyjski Nr 313453). Pomijając to, że w opisach tych sposobów nie znajduje się szczegółów, pod względem doboru substancyj tłuszczowych, ani też ilości środka sulfonującego, należy stwierdzić, że przy zmieszaniu chlorków kwasów tłuszczowych z fenolami następuje tylko estryfikacja częściowa, tak że sul-

fonuje się mieszaninę estru fenolowego z chlorkiem i wolnym fenolem. Z patentów przytoczonych widać również wyraźnie, że nie chodzi w nich o uzyskanie czystych kwasów sulfonowych o krańcowo położonych grupach sulfonowych, lecz że przedmiotem tych wynalazków jest raczej wytwarzanie ulepszonych produktów sulfonowania tłuszczów.

Znaleziono obecnie sposób wytwarzania czystych pierwszorzędowych kwasów sulfonowych, zawierających krańcowo położone grupy sulfonowe, które swymi właściwościami technicznymi różnią się znacznie od

wspomnianych produktów w postaci mieszanin i zarówno pod względem barwy, jak i właściwości zbliżają się nadzwyczajnie do kwasów alkylosiarkowych o wysokim ciężarze cząsteczkowym.

Materiałem wyjściowym przy wykonywaniu sposobu według wynalazku niniejszego są nasycone kwasy tłuszczowe lub takie techniczne materiały tłuszczowe, które są bogate w nasycone kwasy tłuszczowe i wykazują liczbę jodową w miarę możności poniżej 10. Tłuszcze nienasycone można przez uwodornienie w łańcuchu lub chlorowcowanie, np. zapomocą bromu, przemienić w odpowiednie materiały wyjściowe. Praktycznie odpowiedniami kwasami tłuszczowymi są np. kwasy tłuszczowe oleju kokosowego lub palmowego, kwas laurynowy, mirystynowy, palmitynowy lub stearynowy, które można otrzymać przez rozszczepianie tłuszczów i wosków, wykazujących liczby jodowe 2 — 5, z doskonałą czystością.

Te kwasy tłuszczowe przerabia się aż do możliwie zupełnego zestryfikowania z fenolami takimi, jak kwas karbolowy, krezol techniczny, naftol, rezorcyna, aminofenole, chlorofenole i podobne substancje. Estryfikację tę uskutecznia się w ten sposób, że przeprowadza się kwasy tłuszczowe w ich chlorki, które następnie miesza się z fenolami w stosunkach cząsteczkowych, przyczem wytworzoną mieszaninę ogrzewa się do temperatury 80 — 110°C, aż przestanie się wywiązywać kwas solny. Można jednak uskutecznić estryfikację także w inny sposób, np. przez ogrzewanie kwasów tłuszczowych z fenolami w obecności chlorowodoru lub katalizatorów takich, jak chlorek cynku lub chlorek glinu.

Tak otrzymane estry fenyłowe traktuje się następnie znanymi środkami sulfonującymi, przyczem ilości składników reakcji dobiera się tak, aby następowało wprowadzenie najwyżej dwu grup sulfonowych do rdzenia fenyłowego. Środkiem szczególnie odpowiednim okazał się dymiący kwas siar-

kowy lub kwas chlorosulfonowy, ale można także użyć do reakcji jednowodzianu kwasu siarkowego lub trójtlenku siarki.

Kwasy sulfonowe w stanie kwaśnym, zapewne wskutek niedającej się uniknąć obecności wolnych, stężonych kwasów nieorganicznych, wykazują skłonność do rozszczepiania się w miejscu wiązania estrowego. Okazało się, że bardzo dodatnio wpływa dodanie do składników przed procesem sulfonowania, podczas tej reakcji lub po niej małych ilości chlorków lub tlenochlorków fosforu, które działają tak, że proces rozszczepiania estru nie tylko się zatrzymuje, ale nawet już powstałe produkty rozszczepienia tworzą na nowo ester.

Otrzymane kwasy sulfonowe można zastosować bezpośrednio do niektórych celów, np. do barwienia kwaśnego, wytrawiania, kwaśnego folowania lub podobnych operacyj. Zwykle jednak, po dodaniu niewielkiej ilości wody lub lodu kwasy te zubożają się roztworami wodorotlenków lub węglanów potasowców, amonjakiem lub zasadami organicznymi. Do niektórych celów stosuje się także sole tych kwasów z wapniowcami, glinem lub cynkiem, albo podobne sole, nadające się do awiważu lub matowania. Można także stosować te sulfokwasy lub ich sole z rozpuszczalnikami, węglowodorami olejów mineralnych, tłuszczami, alkoholami szeregu tłuszczowego, barwnikami, białkami, węglowodanami i podobnymi ciałami. Otrzymuje się w ten sposób środki do mycia, prania, natłuszczania, krochmalenia, apretowania tkanin, natłuszczania skór, wykończania, przyciemniania połysku i podobnych czynności. Skrobię można np. bez specjalnych środków chemicznych przeprowadzić w stan rozdrobnienia, w którym nadaje się ona do przemysłowych celów tkackich.

Poniżej podane przykłady służą do wyjaśnienia przedmiotu wynalazku.

Przykład I. 915 części wagowych chloru kwasu tłuszczowego, otrzymanego z oleju kokosowego, ogrzewa się z 450 częściami

wagowemi krezolu powoli do 115°C, aż do zupełnego wydzielenia się chlorowodoru. 330 części wagowych tak otrzymanego estru sulfonuje się zapomocą 150 — 160 części wagowych kwasu chlorosulfonowego w temperaturze mniej więcej 25°C. Powstały kwas sulfonowy po ukończeniu reakcji rozpuszcza się w wodzie, przyczem wytwarza się roztwór opalizujący, wskutek utworzenia się małej ilości produktów rozkładu. Następnie miesza się go ostrożnie z 10 — 20 częściami wagowymi tróchlorku fosforu i ogrzewa czas krótki do temperatury 50 — 70°C, poczem przenosi się go do 145 części wagowych lodu i, silnie chłodząc, zobojętnia ługiem sodowym o mocy 39°Bé. Powstająca biała pasta nadaje się doskonale jako środek do mycia wełny surowej lub przędzy albo tkanin wełnianych.

Przykład II. 260 części wagowych estru krezyłotłuszczowego, otrzymanego według przykładu I, sulfonuje się zapomocą 95 części wagowych 20% -owego oleum w temperaturze 25 — 27°C. Otrzymany kwas sulfonowy po kilkogodzinnem staniu traktuje się następnie 23 częściami wagowymi tróchlorku fosforu, ogrzewa do 70°C i powstały produkt reakcji wlewa po ochłodzeniu do 120 części objętościowych 15% -owego roztworu sody, chłodzonego lodem. Zobojętnienie produktu otrzymanego doprowadza się do końca zapomocą sody żrącej przy intensywnem chłodzeniu, przyczem powstaje biała pasta, nadająca się do rozpuszczania skrobi oraz jako dodatek do apreturowania płócien.

Przykład III. 100 części wagowych estru krezyłowego kwasu stearynowego sulfonuje się zapomocą 35 części wagowych kwasu chlorosulfonowego w temperaturze 40°C i miesza aż do zupełnego wydzielenia się chlorowodoru. Następnie powstały kwas sulfonowy traktuje się w temperaturze 40°C 5 — 10 częściami wagowymi tróchlorku fosforu, ogrzewa do 55 — 60°C, a po ostudzeniu do 20°C rozcieńcza wodą (43 częściami

wagowemi). Zobojętnianie ługiem sodowym wykonywa się w temperaturze mniej więcej 50°C. Powstała biała pasta nadaje się do zmiekczenia sztucznego jedwabiu oraz do wyrobu środków do matowania.

Przykład IV. 357 części wagowych estru fenylowego kwasu laurynowego sulfonuje się zapomocą 128 części wagowych kwasu chlorosulfonowego w temperaturze 25 — 28°C. Przed procesem sulfonowania lub podczas tego procesu dodaje się powoli 30 części wagowych tlenochlorku fosforu. Po skończonej reakcji wlewa się wytworzony kwas sulfonowy do 150 części wagowych lodu, a następnie, chłodząc ostrożnie, zobojętnia go amoniakiem lub pirydyną. Otrzymany sulfonian stosuje się jako środek zwilżający, np. do zwilżania surowej bawełny lub do barwienia.

Kwasy sulfonowe, opisane powyżej, można również poddać działaniu środków, wiążących się ze rdzeniem składnika fenolowego, jak np. formaldehydu, paraldehydu, chlorku benzylu lub podobnych substancyj, wskutek czego zwiększa się uprzednio już istniejąca zdolność kwasów tych do strącania kleju, barwników zasadowych i podobnych substancyj.

Przykład V. 330 części wagowych estru krezyłowego kwasu tłuszczowego, otrzymanego z oleju kokosowego, sulfonuje się zapomocą 160 — 180 części wagowych kwasu chlorosulfonowego tak długo, aż kwas sulfonowy będzie się rozpuszczał w wodzie. W razie potrzeby dodaje się jeszcze 10 — 20 części wagowych tróchlorku fosforu i mieszaninę ogrzewa. Po ochłodzeniu powstały kwas sulfonowy traktuje się, chłodząc lodem, 50 częściami objętościowymi 40% -owego roztworu formaldehydu. Po 24 godzinach wprowadza się produkt kondensacji do 150 części wagowych lodu i zobojętnia amoniakiem aż do stężenia jonów wodorowych o wartości $p_{H} = 3,5$. Otrzymany sulfonian nadaje się do utrwalania barwników zasadowych oraz do zastosowania w garbarstwie.

Można go jednak stosować także przy przeróbce tkanin.

Zamiast chlorków lub tlenochlorków fosforu można również stosować chlorek tionylu, aby małe ilości produktów (ewentualnego) zmydlenia przeprowadzić zpowrotem w ester.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kwasów sulfonowych o wysokim ciężarze cząsteczkowym, zawierających krańcowo położone grupy sulfonowe i nadających się do zastosowania w przemyśle tkackim i skórzanym, znamienny tem, że nasycone kwasy tłuszczowe najpierw estryfikuje się zapomocą związków aromatycznych o budowie fenoli, poczem wprowa-

dza się jedną lub dwie grupy sulfonowe do rdzenia składnika fenolowego, unikając stosowania znaczniejszego nadmiaru środka sulfonującego, a następnie wytworzone kwasy sulfonowe poddaje się działaniu wapna, albo je zobojętnia, albo przerabia ze środkami, wiążącemi się ze rdzeniem fenolowym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że przed procesem sulfonowania, podczas tego procesu lub po nim, dodaje się małe ilości chlorków lub tlenochlorków fosforu albo chlorku tionylu.

Polichemja
Spółka z ograniczoną
odpowiedzialnością.
Zastępca: Inż. W. Suchowiak,
rzecznik patentowy.