

Wydano 20 marca 1943

206 m, 13/00

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31386

Kl. 8 k, 2

Chemische Fabrik vormals Sandoz, Bazyleja

**Sposób zwiększania zdolności kąpielii zasadowych, zwłaszcza ługów
merceryzacyjnych, do napawania i zwilżania**

Zgłoszono 5 stycznia 1939

Udzielono 20 stycznia 1943

Pierwszeństwo: 7 stycznia 1938 (Szwajcaria)

W celu zwiększenia zdolności ługów merceryzacyjnych do napawania i zwilżania dodawano do nich alifatycznych kwasów karbonowych, zawierających w części 4 — 9 atomów węgla, albo dodawano pochodnych tych kwasów, w których łańcuch węglowy zawierał atom tlenu, lub też dodawano mieszaniny tych kwasów wraz z innymi znanymi dodatkami.

Te kwasy karbonowe posiadają jednak wadę, iż nie są dostatecznie rozpuszczalne w stężonych ługach zasadowych i łatwo krystalizują się w postaci soli nawet w ługach merceryzacyjnych o małym stężeniu, co powoduje zmniejszenie zawartości środka czynnego w roztworze i tym samym

zmniejszenie zdolności danego ługu do napawania i zwilżania.

Obecnie stwierdzono, iż kwasy karbonowe o wzorze ogólnym:



w którym R oznacza rodnik alkoholowy lub cykloalkoholowy, R_1 i R_2 -- rodniki alkylowe, jednakowe lub różniące się między sobą, a n oznacza liczbę całkowitą, nie posiadającą tej wady, jaką wykazują kwasy karbonowe, których łańcuch węglowy jest przzerwany albo nie przzerwany jednym atomem tlenu. Kwasy, zawierające łańcuch węglowy, przzerwany co najmniej dwoma atomami

tleny, oraz sole tych kwasów są dzięki temu doskonałymi środkami zwiększającymi zdolność ługów zasadowych, a zwłaszcza ługów merceryzacyjnych, do zwilżania i napawania. Można je rozpuszczać wprost albo w postaci soli w ługach zasadowych, np. w postaci soli zasad organicznych o małej lotności, albo mieszając te sole z innymi środkami lub dodając jeszcze innych środków, jak np. fenoli, alifatycznych kwasów karbonowych, zawierających 4 — 9 atomów węgla w cząsteczce, eterów kwasu octowego, kwasów naftenowych, olejów sulfonowanych o wysokim stopniu sulfonowania albo innych związków zawierających grupę SO_3H lub $O.SO_3H$, zmniejszającą napięcie powierzchniowe ługów zasadowych.

Kwasy karbonowe według wynalazku niniejszego ułatwiają rozpuszczanie się w ługach zasadowych związków niedostatecznie rozpuszczalnych jako takich, które jednak po rozpuszczeniu obniżają również napięcie powierzchniowe wymienionych ługów. Takimi związkami są np. węglowodory, alkohole, alkoholoetery, jak np. etery jednoalkylowieloglikolowe, ketony, acetale, zasady organiczne o małej lotności, jak np. aminy lub oksyaminy.

Tytułem przykładu można przytoczyć z kwasów karbonowych, nadających się zwłaszcza jako takie lub w mieszaninie z innymi środkami do zwiększania aktywności ługów zasadowych, kwasy propylooksyetylooksyoctowy, butylooksyetylooksyoctowy, amylooksyetylooksyoctowy, heksylooksyetylooksyoctowy, butylodwuoksyetylooksyoctowe itd. Powyższe kwasy karbonowe posiadają w porównaniu ze związkami podobnymi, których łańcuch węglowy jest przerwany tylko jednym atomem tlenu, następujące cenne właściwości. Nadają one ługom merceryzacyjnym znacznie większą zdolność zwilżania i napawania; są dostatecznie rozpuszczalne nawet w ługach stężonych, co posiada doniosłe znaczenie;

skłonność do krystalizacji tych kwasów jest równa praktycznie biorąc zeru względnie jest słaba, dzięki czemu ługi zawierające te kwasy nie tracą swej aktywności ani w czasie działania, ani podczas regeneracji przez odparowywanie.

Kwasy karbonowe według wynalazku można np. otrzymywać działając kwasem tłuszczowym, raz podstawionym chlorowcem, na związki sodowe lub potasowe alkoholu jedno- lub wielooksyalkylowego.

Jako przykład może służyć wyrób kwasu izoamylooksyetylooksyoctowego z eteru jednoizoamyloglikolanu sodu i kwasu jednochlorooctowego oraz etylodwubutyloksyetylooksyoctowego.

W podanych poniżej przykładach pod nazwą „części” rozumie się części wagowe. Aktywność ługów merceryzacyjnych, wytworzonych w myśl poniższych przykładów, określano posługując się z jednej strony nicią z surowej bawełny maco gatunek 32, ostrożnie opalonej i obciążonej ciężarkiem 11 g. Powyższa nitka kurczy się po zanurzeniu do ługu. Drugą próbę, charakteryzującą kąpiel zasadową, przeprowadzano za pomocą tkaniny z surowej, skręconej nici bawełnianej albo popeliny nieodklejonej, które zwilżają się mniej lub bardziej ługiem przy umieszczeniu ich na powierzchni kąpieli i ostatecznie opadają w czasie krótszym lub dłuższym na dno naczynia.

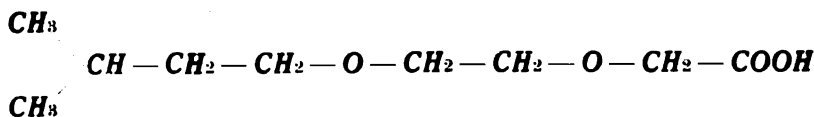
Skurcz wyraża się w procentach w stosunku do pierwotnej długości nici po zanurzeniu w ciągu 5 — 30 sekund, a stopień napawania — liczbą sekund upływających do opadnięcia tkaniny na dno naczynia. Skurcz i stopień napawania służą do charakteryzowania otrzymanych roztworów.

Przykład I. 50 części sodu rozpuszcza się w 1 000 częściach eteru jednoizoamyłowego etylenoglikolu o punkcie wrzenia między 170 — 185° C. Do otrzymanego roztworu wprowadza się mieszając w temperaturze 80° C 100 części kwasu jednochloro-

octowego. Po ukończeniu tego zabiegu ogrzewa się do 140° C i utrzymuje w ciągu 1 godziny powyższą temperaturę, stale mieszając. Surowy kwas izoamylooksyetylo-oxyoctowy wydziela się i wypływa w po-

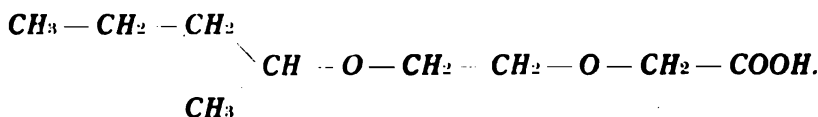
staci słabobrazowej cieczy oleistej na powierzchnię wodnego roztworu zawierającego chlorek i siarczan sodu.

Kwas izoamylooksyetylooxyoctowy o wzorze



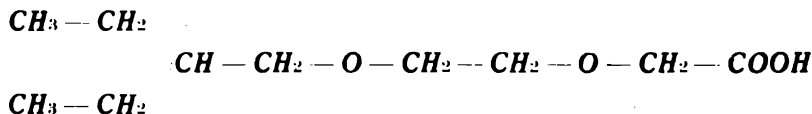
można otrzymać przez destylację cząstkową w próżni. Jest to ciecz prawie bezbarwna, wrząca między 165 i 166° C pod ciśnieniem 11 mm słupa rtęci.

W taki sam sposób można otrzymać kwas amylo-dwuoksyetylooxyoctowy o wzorze



Powyższy kwas jest również cieczą prawie bezbarwną, wrzącą między 159,5 i 160,5° C pod ciśnieniem 11 mm słupa rtęci.

Kwas heksylooksyetylooxyoctowy o wzorze



można otrzymać tym samym sposobem. Jest to ciecz prawie bezbarwna, wrząca między 169,5 i 171° C pod ciśnieniem 11 mm słupa rtęci.

Przykład II. 3,5 cm³ kwasu [β -(β' -*n*-butylooksyetylo)-etyloksy]-octowego o wzorze



rozpuszcza się w 1 litrze wodorotlenku sodu o 30° Bé.

Skurcz nici charakteryzujący roztwór wynosi 20 w ciągu 15 sekund. Otrzymany

roztwór jest trwały w przeciwstawieniu do podobnego roztworu otrzymanego za pomocą kwasu *n*-butylooxyoctowego o wzorze



który po pewnym czasie krystalizuje się w postaci soli sodowej. Zdolność zwilżania i napawania ługu zawierającego ten kwas jest znacznie mniejsza, niż w pierwszym przypadku.

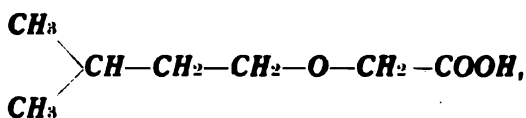
Zastępując kwas [β -(β' -*n*-butyloksy-

etylo)-etyloksy]-octowy związkami podobnym — pochodną kwasu α -oksypropionowego lub α -oksybutyrowego — otrzymuje się wyniki podobne.

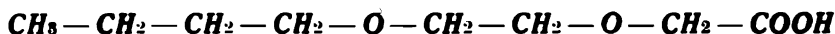
Przykład III. 2,5 cm³ kwasu izoamylo-oxyetylooxyoctowego rozpuszcza się w 1

litrze wodorotlenku sodu o stężeniu 30° Bé. Skurcz nici, charakteryzujący dany roztwór, wynosi 20 po 15 sekundach.

Kwas izoamylooksyoctowy, odpowiadający wzorowi



nie jest rozpuszczalny w powyżej podanym ługu.



miesza się z 15 częściami kwasów naftenowych (o liczbie kwasowej 274), 10 częściami 35%-owego wodorotlenku sodowego, 2,5 częściami technicznej mieszaniny eterów jednoksylenowych gliceryny i 40,5 części wody.

7,5 cm³ tej mieszaniny rozpuszcza się w 1 litrze wodorotlenku sodu o stężeniu 26 — 30° Bé. Skurcz nici wynosi około 20 w ciągu 15 sekund.

Przykład VI. 25 części soli sodowej kwasu *n*-butylooksyetylooksyoctowego, opisanego w przykładzie V, miesza się z 30 częściami soli sodowej kwasu izoamylooksyoctowego, opisanego w przykładzie III. i dodaje 15 części soli sodowych technicznych kwasów naftenowych (o liczbie kwasowej 274), 5 części mieszaniny technicznej eterów jednoksylenowych gliceryny i 25 części wody.

Przykład IV. W 1 litrze wodorotlenku sodu o stężeniu 30° Bé rozpuszcza się 5 cm³ roztworu wodnego, zawierającego 47,5% soli sodowej kwasu izoamylooksyetylooksyoctowego, i 5% mieszaniny technicznej, składającej się z eterów jednoksylenowych gliceryny.

Skurcz nici wynosi 20 po 15 minutach.

Przykład V. 42 części soli sodowej kwasu *n*-butylooksyetylooksyoctowego o wzorze

6 cm³ tej mieszaniny rozpuszcza się w wodorotlenku sodowym o stężeniu 30° Bé. Otrzymany ług jest tak samo aktywny, jak ług otrzymany według przykładu V.

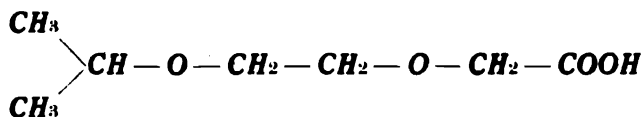
Mieszaniny podobne do mieszanin wyżej wymienionych, lecz nie zawierające kwasu odpowiadającego wzorowi ogólnemu $R(OR_1)_n OR_2 COOH$, są albo nierozpuszczalne w wodorotlenku sodowym o stężeniu 30° Bé, albo wytrącają się z ługu w postaci krystalicznej.

Przykład VII. 80 części ksilenoli technicznych miesza się z 20 częściami kwasu butylooksyetylooksyoctowego, opisanego w przykładzie V. 10 części tak wytworzonej mieszaniny rozpuszcza się w 1 litrze wodorotlenku sodu o stężeniu 28 — 32° Bé. Otrzymany roztwór jest całkowicie klarowny i bardzo aktywny. Skurcz nici jest podany w poniższej tabelce:

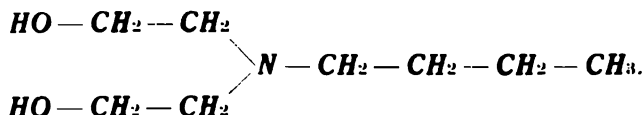
		Stężenie roztworu wodorotlenku sodu		
		28° Bé	30° Bé	32° Bé
Skurcz po	5 sekundach	10,6	10,6	7,0
"	" 10 "	17,6	19,0	16,0
"	" 15 "	20,2	22,2	20,6

Stopień napawania przy zastosowaniu tkaniny ze skręconej bawełny wynosi 4 — 6.

Przykład VIII. 70 części kwasu izopropylooksyetylooksyoctowego o wzorze



miesza się z 30 częściami dwuoksyetylo-*n*-butyloaminy o wzorze



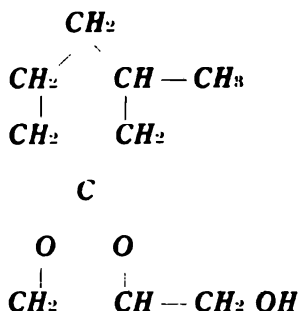
7,5 cm³ mieszaniny rozpuszcza się w 1 litrze wodorotlenku sodu o stężeniu 35° Bé. Tak otrzymany roztwór jest całkowicie klarowny. Skurcz nici wynosi 10,4 po 15 sekundach.

Przykład IX. 90 części kwasu izopropylooksyetylooksyoctowego, opisanego w przykładzie VIII, miesza się z 10 częściami eteru jedno-*n*-butylowego dwuetylenoglikolu.

15 cm³ tej mieszaniny rozpuszcza się w 1 litrze wodorotlenku sodu o 30° Bé. Tak otrzymany roztwór jest zupełnie klarowny i bardzo aktywny. Stopień przenikania wynosi 10 po 15 sekundach, mierząc za pomocą popeliny.

Przykład X. 90 części roztworu wodnego, zawierającego 50% soli sodowej kwasu izoamylooksyetylooksyoctowego, miesza się z 10 częściami acetalu otrzymanych z technicznej mieszaniny gliceryny i izo-

merycznych 3-metylocykloheksanonów o wzorze



w którym CH₃ może znajdować się w położeniu orto lub para.

7,5 cm³ tej mieszaniny rozpuszcza się w 1 litrze wodorotlenku sodu o stężeniu 25° Bé i otrzymuje się roztwór o aktywności przewyższającej aktywność roztworu zawierającego tylko kwas izoamylooksyetylooksyoctowy.

Skurcze porównawcze uwidoczniło w poniższej tabelce:

	Dodatek 7,5 cm ³ mieszaniny według wynalazku (Przykład X) na 1 litr ługu	Dodatek 7,5 cm ³ roztworu 50% kwasu izoamylooksyetylooctowego na 1 litr ługu
Skurcz po 5 sekundach	13,2	9,9
" " 10 "	18,0	15,3
" " 15 "	19,8	17,6
Zdolność napawania	7	10

Przykład XI. 88 części mieszaniny technicznej ksilenoli o wysokim punkcie wrzenia miesza się z 9 częściami soli sodowej kwasu izoamylooksyetylooksyooctowego i 3 częściami eteru jednoizomylowego dwuetylenoglikolu.

15 części powyższej mieszaniny rozpuszcza się w 1 litrze wodorotlenku sodu o stężeniu 30° Bé.

Skurcz po 15 sekundach wynosi 23 przy zastosowaniu tego roztworu, a 20,5 przy użyciu roztworu przyrządzonego podobnie, lecz przy użyciu ługu o 38° Bé.

Przykład XII. 70 części kwasu izoamylooksyetylooksyooctowego miesza się z 30 częściami wodnego roztworu zawierającego 55% soli sodowej siarczanu *n*-butylowego.

5 cm³ tej mieszaniny rozpuszcza się w wodorotlenku sodowym o stężeniu 30° Bé. Tak otrzymany roztwór posiada bardzo dużą zdolność napawania. Skurcz po 15 sekundach wynosi 24, a stopień napawania — 6 — 7 mierząc za pomocą tkaniny ze skręconej nici.

Przykład XIII. Jeżeli zastąpi się roztwór soli sodowej siarczanu *n*-butylowego, wymienionego w przykładzie XII, roztworem zawierającym 65% soli sodowej siarczanu eteru jedno-*n*-butylowego etylenoglikolu i rozpuści 3,5 cm³ tej mieszaniny w 1 litrze wodorotlenku sodu o 30° Bé, to otrzymuje się również roztwór bardzo ak-

tywny, za pomocą którego uzyskuje się po 15 sekundach skurcz = 22.

Przykład XIV. 2 części wodnego roztworu zawierającego 50% soli sodowej kwasu izoamylooksyetylooksyooctowego miesza się z 1 częścią wodnego roztworu zawierającego 40% soli sodowej kwasu cynamonowosulfonowego.

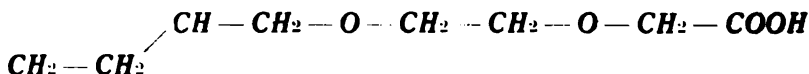
10 cm³ powyższej mieszaniny rozpuszcza się w 1 litrze wodorotlenku sodu o stężeniu 28° Bé otrzymując roztwór o bardzo dużej zdolności napawania. Skurcz nici po 15 sekundach wynosi 25,8%.

Przykład XV. 90 części kwasu *n*-butyloksyetylooksyooctowego, wymienionego w przykładzie II, miesza się z 10 częściami kwasu izowalerianowego.

5 cm³ tej mieszaniny rozpuszcza się w 1 litrze ługu o 30° Bé. Otrzymany roztwór jest całkowicie klarowny i bardzo aktywny. Stopień napawania jest równy 7 przy pomiarze za pomocą tkaniny ze skręconej nici, a 10 — przy pomiarze za pomocą popeliny.

Przykład XVI. 2 cm³ kwasu etyłodwu-butylooksyetylooksyooctowego rozpuszcza się w 1 litrze wodorotlenku sodowego o stężeniu 28° Bé. Tak otrzymany roztwór jest lekko mętny. Skurcz wynosi 22,5 po 15 sekundach, a przenikanie — 7 przy zanurzeniu tkaniny ze skręconej nici.

Przykład XVII. 3 cm³ kwasu etyłodwuheksylooksyetylooksyooctowego o wzorze



rozpuszcza się w 1 litrze wodorotlenku sodowego o mocy 24° Bé. Skurcz wynosi 21 po 15 sekundach, a napawanie — 8 przy zanurzeniu tkaniny ze skręconej nici.

Przykład XVIII. 50 części kwasu izoamylooksyetylooksyooctowego miesza się z 50 częściami produktu otrzymanego przez

kondensację cząsteczki *p*-naftolu z 3 cząsteczkami alkoholu izoamyłowego i jednocześnie sulfonowanie za pomocą kwasu chlorosulfonowego.

5 cm³ tej mieszaniny albo odpowiadającą tej ilości ilość produktu zobojętnionego za pomocą wodorotlenku sodu rozpuszcza

się w 1 litrze wodorotlenku sodu o stężeniu 32° Bé.

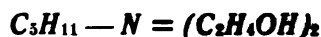
Skurcz wynosi 23,5 po 30 sekundach, a zdolność napawania — 12 przy zanurzeniu tkaniny ze skręconej nici.

Przykład XIX. 70 części kwasu izoamylooksyetylooksyoctowego miesza się z 10 częściami eteru jedno-*n*-butylowego dwuetylenoglikolu i 20 częściami produktu otrzymanego przez sulfonowanie 20 częściami kwasu chlorosulfonowego mieszaniny składającej się z 7 części alkoholu izoamyłowego i 5 części technicznego alkoholu dodecyłowego, otrzymanego przez katalityczną redukcję oleju z orzechów kokosowych.

3 cm³ tej mieszaniny rozpuszcza się w 1 litrze ługu o 32° Bé. Skurcz wynosi 21,5 po 30 sekundach przy pomiarze za pomocą tkaniny ze skręconej nici.

Przykład XX. 80 części kwasu *n*-butylooksyetylooksyoctowego, wymienionego w przykładzie V, miesza się z 20 częściami produktu otrzymanego przez kondensację

w temperaturze 170 — 180° częściami dwuoksyetyloamylaminy o wzorze



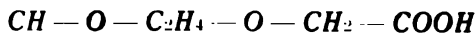
z 1 cząsteczką glicydu.

4 cm³ tego produktu rozpuszcza się w 1 litrze ługu o mocy 32° Bé otrzymując klarowny roztwór. Skurcz wynosi 19,5 po 15 sekundach, a zdolność napawania — 4 przy zanurzeniu tkaniny ze skręconej nici.

Przykład XXI. 40 części kwasu *n*-butylooksyetylooksyoctowego, wymienionego w przykładzie V, miesza się z 30 częściami kwasu izoamylooksyetylooksyoctowego i 30 częściami dwuoksyetyloamylaminy przytoczonej w przykładzie XX.

5 cm³ tej mieszaniny rozpuszcza się w 1 litrze ługu o mocy 24° Bé otrzymując klarowny roztwór. Skurcz wynosi 17 po 15 sekundach, a zdolność napawania — 2 przy zanurzeniu tkaniny ze skręconej nici.

Przykład XXII. 3 cm³ kwasu amylo-dwuoksyetylooksyoctowego o wzorze



rozpuszcza się w 1 litrze wodorotlenku sodu o stężeniu 32° Bé. Skurcz wynosi 21,5 po 30 sekundach, a zdolność napawania — 10 (mierząc za pomocą tkaniny ze skręconej nici).

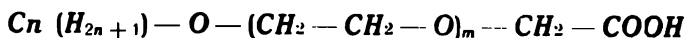
Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zwiększania zdolności kąpieli zasadowych, zwłaszcza ługów merceryzacyjnych, do napawania i zwilżania, zna-

mienny tym, że dodaje się do tych ługów kwasów karbonowych o wzorze ogólnym



w którym *R* oznacza rodnik alkoholowy lub cykloalkoholowy, a *R*₁ i *R*₂ oznaczają rodniki alkylenowe, jednakowe lub różne, *n* oznacza liczbę całą, albo dodaje się kwasów karbonowych, zawierających co najmniej 9 atomów węgla w cząsteczce i odpowiadających wzorowi



w którym m oznacza liczbę całą, a n oznacza 3, 4, 5, 6 i 7, albo dodaje się soli organicznych lub nieorganicznych tych kwasów, przy czym ewentualnie stosuje się również inne znane dotychczas środki dodawane do kąpeli zasadowych.

2. Kąpiel zasadowa, zwłaszcza merce-
ryzacyjna, do wykonywania sposobu według

zastrz. 1, znamionna tym, że zawiera co najmniej jeden kwas karbonowy oraz inne środki stosowane w takich kąpielach.

Chemische Fabrik
vormals Sandoz
Zastępca: inż. St. Głowacki
rzecznik patentowy