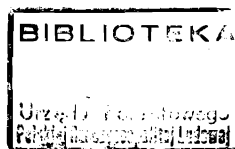


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21903.

Kl. 12 p, 1/01.

Heinz Hunsdiecker
(Kolonja, Niemcy)
i Egon Vogt
(Kolonja, Niemcy).

Sposób wytwarzania mydeł, środków zwilżających, rozpraszających i przenikających oraz koloidów ochronnych.

Zgłoszono 28 czerwca 1932 r.

Udzielono 20 sierpnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 30 czerwca 1931 r. (Niemcy).

Wiadomo, że charakter mydlany albo ogólny charakter powierzchniowo-czynny pewnej substancji można wyjaśnić jej budową, a mianowicie jednoczesną obecnością w cząsteczce reszt hydrofilowych i hydrofobowych. Tak więc np. w zwykłym mydle, a więc ewentualnie w palmitynie sodowym grupa—COONa jest wyraźnie hydrofilowa, reszta zaś węglowodorowa $C_{15}H_{31}$ jest równie wyraźnie hydrofobowa. Zupełnie podobne okoliczności spotyka się pośród licznych mydeł sulfonowych. Zaznaczono już że wybitną aktywność powierzchniową wykazują również pewne czwartorzędowe

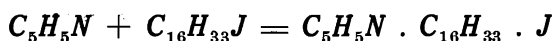
związki amonowe w roztworach wodnych. Czwartorzędowy atom azotu gra tutaj rolę reszty hydrofilowej.

Jako materiał wyjściowy do otrzymywania takich związków amonowych służą: trójalkylo- względnie trój-aryloaminy, jednakże w większości przypadków nie są one dość łatwo dostępne, a reakcja ich z haloidekami węglowodorów i siarczanami o wysokim ciężarze cząsteczkowym przebiega dość trudno, zwłaszcza w przypadku zastosowania tanich chlorków węglowodorów.

Okazało się, że niedogodności tej unika się prawie zupełnie, jeśli stosuje się związ-

ki, zawierające heterocyklowy trzeciorzędowy atom azotu, a więc np. łatwo dostępne pirydyny, chinoliny oraz izochinoliny. Wystarczy tutaj krótkie ogrzewanie na łaźni wodnej, ewentualnie w autoklawie, aby osiągnąć żądane połączenie z dobrą wydajnością ilościową.

Przykład I. Równocząsteczkową mieszaninę pirydyny z jodkiem cetylowym ogrzewa się do 100 — 110°C. Przyłączenie haloidku węglowodoru do pirydyny następuje bardzo szybko, przyczem tworzy się żółtawa masa ciągliwa. Reakcję można uważać za ilościowo zakończoną, gdy wzięta próbka mieszaniny rozpuści się w ciepłej wodzie na ciecz przezroczystą. Reakcja ta przebiega według wzoru następującego:



Zamiast jodku cetylowego można z tym samym skutkiem stosować bromek cetylowy. W przypadku stosowania chlorków węglowodorów, a więc chlorku cetylowego lub decyloвого, należy reakcję przeprowadzić w temperaturze nieco wyższej; również i w tym przypadku przyłączenie haloidku węglowodoru do pirydyny następuje nadzwyczaj szybko i łatwo.

Przykład II. 1 mol pirydyny ogrzewa się w autoklawie do 160 — 170°C z jednym molem chlorku decyloвого. Chlorek decylopyrydyniowy wydziela się wkrótce w postaci substancji brunatno zabarwionej. W temperaturze jeszcze wyższej, niż podana, reakcja przebiega odpowiednio szybciej.

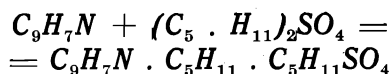
Nie jest konieczne stosowanie, jako produktów wyjściowych, gotowych haloidków węglowodorów. Albowiem związki pirydyniowe tworzą się również podczas ogrzewania pirydyny z wysokocząsteczkowym alkoholem, np. cetylowym, w obecności stężonych kwasów chlorowcowodorowych, przyczem bezwarunkowo należy proces przeprowadzać w autoklawie w wyższej temperaturze.

Przykład III. Mieszaninę 79 części wagowych pirydyny, 242 części wagowych alkoholu cetylowego i 120 części wagowych mocno stężonego kwasu bromowodorowego ogrzewa się w autoklawie w ciągu kilku godzin do 250°C. Wydzielony bromek cetylopyrydyniowy przepłukuje się eterem, poczem wykazuje on takie same właściwości, jak produkt, otrzymany według przykładu II.

Reakcja przebiega nieco łatwiej, jeśli alkohol wysokocząsteczkowy ogrzewać z nadmiarem bezwodnego haloidku pirydyny.

Z siarczanami węglowodorów o wzorze R_2SO_4 reakcje przyłączenia przebiegają na ogół zupełnie podobnie. Użycie siarczanów tych zaleca się zwłaszcza w tych przypadkach, gdy zamiast pirydyny stosuje się, jako materiał wyjściowy, chinolinę albo izochinolinę. Można w tym przypadku stosować nawet siarczany o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym, np. siarczan dwubutyłowy i dwuamylowy, ponieważ chinolina względnie izochinolina posiada już niezbędny najmniejszy ciężar cząsteczkowy, warunkujący mydlenie i zwilżanie.

Przykład IV. Do 1 mola chinoliny dodaje się powoli 1 mol siarczanu dwuamylowego. Reakcja przyłączenia przebiega z wydzieleniem ciepła już w temperaturze pokojowej:



Otrzymany siarczan *N*-amyl-chinoliny można stosować bezpośrednio bez dalszego oczyszczania.

Przykład V. Do 200 części wagowych bromowodoru pirydyny dodaje się 186 części wagowych *n*-dodecyłowego alkoholu i ogrzewa w ciągu kilku godzin pod ciśnieniem w temperaturze 250°. Dalszą przeróbkę uskutecznia się, jak podano w przykładzie I.

Wymienione reakcje nie ograniczają się wyłącznie do pirydyny, chinoliny i izochinoliny, albowiem również i ich homologi i

wszystkie pozostałe pochodne, np. pikolina, amino-pirydyna i metylo-izopropylo-chinolina, przylaczają również wysokocząsteczkowe haloidki względnie siarczany węglowodorów, chociaż nieco trudniej. Poza tem dowolny jest wybór haloidków węglowodorów, tak iż oprócz związków wymienionych można stosować ich homologi i pochodne, ponadto chlorowane, bromowane i jodowane techniczne parafiny i nafteny, oleje skalne, produkty smołowe, zawierające węglowodory, i t. d. Oczyszczanie jakiegokolwiek produktu wyjściowego jest prawie zawsze zbędne, ponieważ produkty przyłączenia, np. haloidki pirydyniowe nie rozpuszczają się w obecnych tutaj zanieczyszczeniach i mogą być łatwo od nich oddzielone. W związku z tem zaleca się stosowanie haloidku względnie siarczany węglowodoru w niewielkim nadmiarze, który można później łatwo zlać albo wypłókać benzenem z wydzielonego produktu przyłączenia. Tak otrzymane produkty są wolne od pirydyny, a tem samem bezwonne.

Wszystkie wspomniane związki pirydyniowe, chinoliniowe oraz izochinoliniowe są rozpuszczalne w wodzie i nie podlegają wysoleniu ani wytrąceniu działaniem soli metali lekkich lub ciężkich. Dalej są one w wysokim stopniu niewrażliwe na działanie środków utleniających, stężonych zasad i wysokostężonych kwasów. Można więc np. chlorki działaniem kwasu azotowego przeprowadzić bez trudu w azotany; to samo dotyczy wszelkich innych kwasów.

Wymienione produkty rozpuszczają się w stężonych kwasach i w roztworach tych, podobnie jak w roztworze wodnym, wykazują wybitne właściwości rozpraszania. Wodne roztwory haloidków pirydyniowych nie dają osadów z solami srebrowymi, natomiast tworzą mocno rozproszone sole chlorowcosrebrowe. Właściwość zwilżania tych produktów jest szczególnie wybitna w przypadku haloidków decylo-pirydyniowych, natomiast właściwościami dobrego prania i

rozpraszania odznaczają się przedewszystkiem haloidki i azotany cetylo- i okta-decylopirydyniowe.

Związki alkylo-pirydynowe z wysokocząsteczkowymi resztami alkyłowymi przewyższają pod względem zdolności zwilżania i pienienia się zarówno alkylo-pirydyny, jak i związki alkylo-pirydynowe o niższych resztach alkyłowych. Alkylopirydyny wykazują bardzo małą zdolność zwilżania i praktycznie nie mają żadnej zdolności pienienia się, dotyczy to również związków alkylo-pirydynowych o niższych resztach alkyłowych. Natomiast np. bromek dodecylo-pirydyniowy wykazuje nadzwyczaj dobrą zdolność zwilżania i pienienia się, a prócz tego w porównaniu ze zwykłymi środkami zwilżającymi ma tę zaletę, iż nie strąca barwników zasadowych, lecz przeciwnie nawet utrwała zawiesinę tych barwników.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania mydeł, środków zwilżających, rozpraszających i przenikających oraz koloidów ochronnych, znamienny tem, że na heterocyklowe związki, zawierające trzeciorzędowy atom azotu w pierścieniu, jak np. pirydynę, chinolinę, izochinolinę i ich homologi i pochodne, działa się haloidkami lub siarczanami węglowodorów, zawierających co najmniej 9 atomów węgla w łańcuchu, lub ich pochodnych, stosując jednocześnie ciepło i ciśnienie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że zamiast gotowych węglowodorów stosuje się ich alkohole podstawowe i stężone kwasy chlorowcowodorowe względnie haloidki pirydyny, chinoliny albo izochinoliny.

Heinz Hunsdiecker.

Egon Vogt.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.