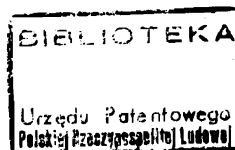


URZĄD PATENTOWY



COTC 143/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19027.

Kl. 12 o, 23/01.

Henkel & Cie. G. m. b. H.
(Düsseldorf, Niemcy).

Sposób wytwarzania organicznych pochodnych kwasu siarkowego.

Zgłoszono 18 listopada 1932 r.

Udzielono 26 września 1933 r.

Pierwszeństwo: 5 grudnia 1931 r. (Niemcy).

Stwierdzono, że można otrzymać nową grupę cennych środków o właściwościach mydła, traktując środkami sulfonującymi zdolne do reakcji estry kwasu oksy- lub merkaptotłuszczowego, alkylowane, arylowane, cykloalkylowane lub aryloalkylowane przy tlenie lub siarce, albo ich pochodne lub produkty podstawienia.

Zależnie od rodzaju grup podstawionych tworzą się przytem prawdziwe sulfokwasy lub estry kwasu siarkowego. Reszta kwasu siarkowego może wstępować do produktu wyjściowego w grupę estrową, w grupę eterową lub też w obie grupy.

Sulfonowanie można uskutecznić kwasem siarkowym, kwasem siarkowym zawie-

rającym SO_3 , przy pomocy SO_3 lub jego organicznych związków, kwasu chlorosulfonowego i t. d., przyczem można sulfonować w obecności środków rozpuszczających, rozcieńczających lub odwadniających.

Do przeprowadzenia sposobu można stosować estry nienasyconych kwasów merkaptotłuszczowych i nasyconych kwasów oksy- lub merkaptotłuszczowych o długim lub krótkim łańcuchu węglowym. Ponadto można stosować estry nienasyconych kwasów oksytluszczowych z krótkim łańcuchem węglowym, które przy tlenie są alkylowane, arylowane, cykloalkylowane lub aryloalkylowane. Można stosować również estry nienasyconych kwasów oksytluszczowych o

długim łańcuchu węglowym, które przy tlenie podstawione są innymi rodnikami niż rodniki alkylowe lub fenylowe.

Przykład I. 1200 części wagowych stężonego kwasu siarkowego ochładza się do 0°C. Mieszając, dodaje się małymi ilościami 320 części wagowych stopionego lub grubo sproszkowanego estru dodecyłowego kwasu fenoksyoctowego, przyczem należy dbać o to, aby nie przekroczyć 30°C. Gdy po dłuższem mieszanii pobrana próbka rozpuszcza się klarownie w zimnej wodzie, wprowadza się jednolitą lekko brązową syropowatą masę reakcyjną na lód. Otrzymany kwas sulfonowy można wyodrębnić znanymi sposobami, np. przez wysolenie solą glauberską. Sól sodowa tego kwasu w stanie czystym posiada doskonałe własności pieniące.

Przykład II. Do 1000 części wagowych stężonego kwasu siarkowego wprowadza się, mieszając, przy 20° do 25°C 230 części wagowych grubo zmielonego estru oktodecyłowego kwasu fenoksyoctowego i pozostawia tak długo działaniu kwasu siarkowego, aż pobrana próbka rozpuści się klarownie w wodzie. Gęstopłynną masę przerabia się, jak w przykładzie I.

W podobny sposób można otrzymać ładnie białe proszki z estrów kwasu fenoksyoctowego i heksadekanolu, tetradekanolu, oktanolu lub mieszanin tych alkoholi, sulfonując je 2½ do 3-krotną ilością stężonego kwasu siarkowego i przerabiając produkty sulfonowania, jak w przykładzie I, i zobojętniając je węglanem sodowym.

Wodne roztwory soli produktów sulfonowania posiadają doskonałe własności pieniące.

Przykład III. 75 g estru olejowego kwasu fenoksyoctowego rozpuszcza się w takiej samej ilości absolutnego eteru i chłodzi do 0°C. Mieszając, dodaje się powoli 60 g kwasu chlorosulfonowego, rozcieńczonego 50 cm³ absolutnego eteru. Następnie miesza się przez 3 godziny przy 15°—20°C. Mieszaninę wprowadza się do wody lodo-

wej, zobojętnia węglanem sodu i odparowuje eter. Po oddestylowaniu wody w próżni prawie do suchości otrzymuje się po oziębieniu sól sodową produktu sulfonowania jako dosyć stałą pastę.

Przykład IV. 200 g mieszaniny estrów alkoholi parafinowych (liczba acetylowa 212) i kwasu fenoksyoctowego dodaje się stopniowo przy 10° — 20°C, mieszając, do potrójnej ilości stężonego kwasu siarkowego i następnie miesza jeszcze przez 2 godziny. Przeróbka następuje, jak w przykładzie I. Sól sodowe produktów sulfonowania otrzymuje się w postaci białego proszku.

Przykład V. 30 części wagowych estru olejowego kwasu etoksyoctowego, otrzymanego z technicznie czystego alkoholu oleinowego (liczba jodowa 93), rozpuszcza się w 50 częściach wagowych eteru. Do mieszaniny wkrapla się, silnie mieszając, 45 części wagowych stężonego kwasu siarkowego przy 5° — 7°C. Po ukończeniu sulfonowania wprowadza się produkt na lód, zobojętnia ostrożnie sodą wodny klarowny roztwór i przerabia jak zwykle. Otrzymany produkt rozpuszcza się nadzwyczaj łatwo w wodzie, dając roztwory silnie pieniące.

Przykład VI. 1000 części pojedynczego estru oleinowego kwasu dwuglikolowego zadaje się, chłodząc lodem, 250 częściami stężonego kwasu siarkowego. Po powolnem ogrzaniu do temperatury pokojowej miesza się jeszcze przez kilka godzin. Następnie wprowadza się mieszaninę reakcyjną do wody lodowej, w której produkt zestala się na gęstą masę. Masę przemywa się kilka razy wodą i zobojętnia dokładnie roztworem sody. Roztwór odparowuje się do sucha po krótkiem zagotowaniu.

Sól sodową produktu sulfonowania pojedynczego estru oleinowego kwasu tiodwuglikolowego otrzymuje się w postaci lepkiej masy, która z wodą daje prawie klarowny doskonale pieniący roztwór.

Przykład VII. 141 części estru dode-

cyłowego kwasu (oksy-etoksy) - octowego o wzorze $OHCH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2CO \cdot O \cdot C_{12}H_{25}$ rozpuszcza się w absolutnym eterze i zadaje 61 częściami kwasu chlorosulfonowego, rozcieńczonego absolutnym eterem przy $0^\circ \div 5^\circ C$, dobrze mieszając. Następnie miesza się jeszcze godzinę przy $10^\circ \div 15^\circ$. Roztwór eterowy zobojętnia się ostrożnie dwuwęglanem i produkt przekryształizowuje z alkoholu po odparowaniu eteru, otrzymując błyszczące białe kryształy. Produkt rozpuszcza się łatwo w wodzie i posiada doskonałe własności pienne. Takie same własności posiada produkt sulfonowania, otrzymany w podobny sposób z estru dodecyłowego kwasu (β - γ -dwuoksypropyl-oksy)-octowego o wzorze $OHCH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{12}H_{25}$.

Przykład VIII. 120 części estru oktyłowego kwasu (oksy-etoksy) octowego o wzorze $OHCH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2CO \cdot O \cdot C_8H_{17}$ rozpuszcza się w absolutnym eterze i sulfonuje przy $-5^\circ C$ przy pomocy 62 części kwasu chlorosulfonowego, rozpuszczonego w absolutnym eterze, w ciągu 2 godzin. Chłodząc, zobojętnia się w eterowym roztworze węglanem sodowym i przerabia produkt znanym sposobem. Wodne roztwory posiadają doskonałe własności pienne.

Przykład IX. 139 części estru oktylodecyłowego kwasu (oksy-etoksy) octowego o

wzorze $OHCH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2CO \cdot O \cdot C_{18}H_{37}$ w 800 częściach absolutnego eteru sulfonuje się przy -5° do $0^\circ C$ przy pomocy 62 części kwasu chlorosulfonowego. Produkt sulfonowania daje po odpowiedniej przeróbce ładny krystalizujący produkt, dobrze rozpuszczalny w wodzie.

Przykład X. 174 części mieszaniny estrów alkoholi, odpowiadających kwasom tłuszczowym oleju kokosowego i kwasu (oksy-etoksy) octowego rozpuszcza się w 260 częściach absolutnego eteru i sulfonuje przy $0^\circ \div 5^\circ C$ 74 częściami kwasu chlorosulfonowego w 100 częściach eteru absolutnego. Sól sodowa mieszaniny estrów kwasu siarkowego posiada świetne własności pienne i odporność na sole wapniowe.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania pochodnych organicznych kwasu siarkowego, znamienny tem, że estry kwasu oksy- lub merkaptotłuszczowego, alkylowane, arylowane, cykloalkylowane lub aryloalkylowane przy tlenie lub siarce, traktuje się znanymi środkami sulfonującymi.

Henkel & Cie. G. m. b. H.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.