

Warszawa, 14 listopada 1933 r.

URZĄD PATENTOWY

CO7c 143/90



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18734.

Kl. 12 o, 23/01.

Oranienburger Chemische Fabrik Aktiengesellschaft
(Oranienburg, Niemcy).

**Sposób wytwarzania organicznych kwasów sulfonowych lub sulfonianów,
nadających się do mycia, emulgowania i zwilżania.**

Zgłoszono 1 sierpnia 1927 r.

Udzielono 16 sierpnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 2 sierpnia 1926 r. dla zastrz. 1—5; 1 lutego 1927 r. dla zastrz. 6 (Niemcy).

Przedmiot wynalazku niniejszego stanowi sposób wytwarzania wysokocząsteczkowych kwasów sulfonowych, nadających się do użytku w stanie wolnym lub w postaci soli, jako środki oczyszczające lub zwilżające w przemyśle włókienniczym, skórzanym i papierniczym, tudzież do przetwarzania substancyj nierozpuszczalnych w wodzie w wodne zawiesiny w rodzaju emulsyj, pseudoroztworów i t. d. Produkty według niniejszego wynalazku nadają się więc do zarabiania farb oraz do rozszczepiania tłuszczów. Stwierdzono również, że nadają się one doskonale do tak zwanego utrwalania roztworów barwników, zwa-

szcza kadziowych. Zapomocą dodatku takich materiałów można utrzymać w niezmienionym stanie kadzie świeżo nastawione albo już używane.

Sposób według wynalazku polega na tem, że wysokocząsteczkowe alifatyczne tłuszcze obojętne, kwasy tłuszczowe albo materiały podobne do tłuszczów, zawierające długi łańcuch alifatyczny, jak woski, alkohole, laktony (np. stearolakton), amidy kwasów tłuszczowych, haloidki kwasów tłuszczowych i t. p. sulfonuje się silnie sulfonującami i usuwającami wodę substancjami, jak chlorowcohydrynami kwasu siarkowego, zwłaszcza kwasem chlorosulfono-

wym, użytym w ilości co najmniej 50% substancji tłuszczowej. Pokazało się, że sulfonowanie, za pomocą kwasu chlorosulfonowego prowadzi do produktów, różniących się działaniem od preparatów, otrzymywanych dotychczasowymi metodami sulfonowania. W szczególności przewyższają one dotychczasowe preparaty, np. olej turecki, alkiylowane kwasy naftaleno-sulfonowe, kwasy sulfonowe olejów mineralnych i t. d., zdolnością przepajania i zwilżania, a przede wszystkim tem, że są one znacznie odporniejsze na działanie kwasów, ługów, soli i wapna, a więc w stanie kwaśnym, a również i w stanie swych soli wapniowych i manganowych rozpuszczalne w wodzie.

Szczególne właściwości chlorowcohydryn kwasu siarkowego, a zwłaszcza kwasu chlorosulfonowego, pozwalają na dalsze jeszcze udoskonalenie sposobu, umożliwiające zwiększenie cząsteczek, a tem samem spotęgowanie i zmianę właściwości produktów. Chlorowcohydryny kwasu siarkowego działają bowiem częstokroć nie tylko sulfonując, lecz także i kondensując, dzięki czemu obok sulfonowania można osiągnąć doskonałą kondensację w ten sposób, że tłuszcze albo materiały podobne do tłuszczów, przeznaczone do sulfonowania, traktuje się środkami sulfonującymi w obecności materiałów, przeznaczonych do skondensowania z temi tłuszczami, a więc np. z aromatycznymi węglowodorami albo ich pochodnymi, alkoholami, laktonami, ketonami, kwasami karbonowymi i t. d. Najlepiej stosować do tej kondensacji z tłuszczami albo materiałami podobnymi do tłuszczów związki organiczne, zawierające grupy wodorotlenowe, siarkowodorowe (SH), karbonyłowe albo karboksylowe. W ten sposób dzięki kondensującemu działaniu chlorowcohydryny kwasu siarkowego można za pomocą kondensacji obok sulfonowania jednocześnie znacznie powiększyć cząsteczkę tłuszczów, względnie materia-

łów podobnych do tłuszczów, przez przyłączenie dalszych grup.

Proponowano już same tłuszcze traktować kwasem chlorosulfonowym, jako środkiem sulfonującym. Ze względu jednak na gwałtowność reakcji, uważano za warunek konieczny prowadzenie pracy w obecności obojętnych środków rozcieńczających, w celu zwalniania przebiegu reakcji. Stosowano też zawsze tylko takie ilości kwasu chlorosulfonowego, żeby powstawały jedynie estry kwasów tłuszczowosulfonowych, odznaczające się stosunkowo małą trwałością, względem związków wapniowych i magnezowych oraz odszczepiające szybko i całkowicie podczas gotowania z kwasami mineralnymi wszystkie organicznie związane SO_3 . W przeciwieństwie do tego stwierdzono, że w drodze stosowania nierozcieńczonych chlorowcohydryn kwasu siarkowego, zwłaszcza kwasu chlorosulfonowego, w ilościach co najmniej około 50% (np. 75%) ciężaru tłuszczu, względnie stosowania rozcieńczonych chlorowcohydryn kwasu siarkowego, a zwłaszcza kwasu chlorosulfonowego w ilościach co najmniej około 75% ciężaru tłuszczu, można osiągnąć daleko bardziej posunięte sulfonowanie, a jednocześnie cenne kondensacje, jak to już wspomniano powyżej. Otrzymane produkty sulfonowania wykazują znacznie większą trwałość i lepsze efekty techniczne.

Również i z wymienionych materiałów podobnych do tłuszczów otrzymuje się w powyższy sposób produkty bardzo cenne. Można również stosować i mniejsze ilości substancji sulfonujących, niż wskazane poniżej dla tłuszczów. Należy jedynie w tym celu oddziaływanie uskutecznić z pewną ostrożnością, stosowaną zresztą zwykle do reakcji przebiegających energicznie, a mianowicie, obniżając za pomocą oziębiania nadmierną temperaturę, a poza tem, jak się to zwykle czyni, dodając środka sulfonującego porcjami, w miarę wzrostu temperatury reakcji. Można to osią-

gnąć, stosując w sposób znany lód lub ochłodzone zole solne, jako środki chłodzące.

Poniżej podano kilka przykładów wykonania sposobu według wynalazku.

Przykład I. Oleje rycynowe albo olejny miesza się z 80 do 100% kwasu chlorosulfonowego, przyczem, stosując oziębianie i regulując starannie dopływ kwasu, zapewnia się, by temperatura nie tylko nie przekroczyła 40°C, lecz pozostawała znacznie niższą. Następnie zaleca się pozostawić mieszaninę przez noc w spokoju celem zakończenia sulfonowania. Jeśli ze względu na zastosowanie produktu reakcji czystość produktu surowego jest dostateczna, to można ten produkt zubożyć całkowicie lub częściowo bez specjalnego oczyszczania. Powstają produkty, rozpuszczające się przezroczyście w wodzie. W razie potrzeby można produkt jeszcze oczyścić, traktując go wapnem. Wydziela się wówczas pewna ilość gipsu, odpowiadająca nadmiarowi kwasu siarkowego, w roztworze zaś pozostaje rozpuszczalna sól wapniowa wytworzonego kwasu sulfonowego, względnie wytworzonej mieszaniny kwasów sulfonowych. Sól tę można poddać reakcji podwójnej wymiany z sodą i przeprowadzić w sól sodową z jednoczesnym wydzieleniem węglanu wapnia.

Oczyszczenie można osiągnąć zapomocą wysolenia bardzo stężonymi roztworami soli. O tem, w jakiej mierze można stosować produkt surowy, albo też, w jakim stopniu należy go oczyścić, decyduje naturalnie cel, do jakiego produkt ma służyć.

Uzyskane w myśl wynalazku niniejszego kwasy sulfonowe, a także sole potasowców, wapniowców i metali rozpuszczają się w wodzie i ługach o najwyższych stężeniach, nie dając zupełnie osadów. Roztwory silnie się pienią i wykazują wybitną zdolność mycia, emulgowania oraz zwilżania. Zapomocą kwasów sulfonowych

oraz ich soli można przeprowadzać w wodne dyspersje tłuszczowe, oleje mineralne, węglowodory, węglowodory podstawione lub uwodornione, alkohole, fenole, fenole uwodornione, ketony, chlorowcohydryny i mieszaniny takich rozpuszczalników, albo używać nawet produkty wymiany częściowo w postaci trwałych emulsyj, częściowo zaś w postaci przejrzystych pseudoroztworów, które mieszają się z wodą na cieczy przezroczyste lub mleczne. Mieszaniny tego rodzaju nadają się również jako środki oczyszczające, emulgujące, ożywiające i zwilżające, oleje do natłuszczania skór, tłuszcz przedzalnicy i t. p.

Przykład II. Do 100 części wagowych bezwodnej lanoliny wprowadza się powoli 150 części wagowych kwasu chlorosulfonowego, utrzymując temperaturę wewnętrzną 30° — 35°C i ustawicznie mieszając. Ciagliwa pierwotna masa przechodzi szybko w stan bardziej płynny i pod koniec sulfonowania przedstawia gęstopłynny ciemny olej. Po odstaniu w ciągu 12 do 24 godzin produkt reakcji zadaje się wodą i zubożenia albo oczyszcza w sposób, opisany w przykładzie I, o ile tego wymaga cel, do jakiego produkt ma służyć. Powstające roztwory można, po ewentualnem wybieleniu, odparować pod ciśnieniem zwykłym albo w próżni, w celu otrzymania soli w stanie suchym. Zastosowanie lanoliny prowadzi nie tylko do bardzo cennych kwasów sulfonowych, znacznie tańszych np. od kwasów naftalenosulfonowych, alkiłowanych w łańcuchach bocznych, lecz rozwiązuje jednocześnie zagadnienie korzystnego zużytkowania trudnego do obróbki produktu, który skutkiem swej wysokiej zawartości materiałów, nie ulegających zmydleniu, nie nadawał się dotychczas do wyrobu mydeł albo olejów włókienniczych. Energiczne działanie kwasu chlorosulfonowego lub innego silnego środka sulfonującego pozwala skondensować nie ulegający zmydleniu składnik lanoliny ze składnikiem, da-

jącym się zmydlać oraz sulfonować, i przeprowadzać w ten sposób produkt w przetwory jednorodne i przezroczyste, rozpuszczalne w wodzie. Przy tej przeróbce lanoliny można przeto pominąć wszystkie niezbędne dotychczas metody oddzielania zmydlającego się kwasu tłuszczowego i tłuszczów obojętnych od niezmydlających się albo trudno zmydlających się alkoholi lanoliny. Podobnie i poszczególne składniki zespołu lanolinowego, otrzymywane w sposób znany z lanoliny zapomocą uprzedniej destylacji, np. oleinę z wełny, można poddawać sulfonowaniu w taki sam sposób, przyczem otrzymuje się również produkty nadzwyczaj odpowiednie do celów opisanych na wstępie, a zwłaszcza przydatne jako środki ochronne podczas obróbki wełny, jedwabiu, włosów i materiałów, wrażliwych na działanie alkaliów.

Podobnie jak przy sulfonowaniu kompleksu lanolinowego chlorowcohydrynami kwasu siarkowego, otrzymuje się również zapomocą sulfonowania sztucznych lub naturalnych mieszanin tłuszczów obojętnych lub tym podobnych (a więc estrów kwasów tłuszczowych, glicerydów kwasów tłuszczowych, a także estrów kwasów tłuszczowych z wyższymi alkoholami oraz z cholesteryną i t. d.), a także sulfonowania kwasów tłuszczowych, materiałów podobnych do tłuszczów i wosków produkty sulfonowania o wybitnych właściwościach. Jako dalsze jeszcze przykłady takich materiałów wyjściowych oprócz tłuszczów i kwasów tłuszczowych należy wymienić kwasy oksytłuszczowe, płynne żywice oraz ich produkty destylacji, trany i t. d.

Przykład III. 100 części wagowych mieszaniny, złożonej z równych ilości lekkich frakcyj oleju mineralnego oraz amidu lub ketonu kwasu olejowego traktuje się 100 częściami kwasu chlorosulfonowego, oziębiając i dodając powoli środka sulfonującego tak, żeby temperatura nie przekraczała znacznie 30° , i wywiązywanie się

chlorowodoru, towarzyszące reakcji, nie było zbyt burzliwe. Olej mineralny działa jako środek rozcieńczający. W celu zakończenia sulfonowania pozostawia się mieszaninę przez 12 godzin w spokoju, a następnie traktuje ją w razie potrzeby, jak w przykładzie I i II, poczem ewentualnie niezmienny olej mineralny odpędza się z parą wodną.

Przykład IV. 1 cząsteczkę technicznego kwasu olejowego miesza się z 1 cząsteczką benzenu i zadaje 2 cząsteczkami kwasu chlorosulfonowego, mieszając i starannie chłodząc. Oziębianie i dopływ kwasu chlorosulfonowego reguluje się tak, by temperatura reakcji nie przekroczyła 28°C . Po 12 godzinnym odstaniu zadaje się produkt reakcji wodą, zobojętnia się albo uprzednio oczyszcza w sposób opisany powyżej. Te kwasy sulfonowe, wytworzone zapomocą jednoczesnego sulfonowania i kondensacji, zachowują się zasadniczo tak samo, jak kwasy sulfonowe, opisane w przykładach I – III.

Przykład V. Mieszaninę 50 części wagowych lekkiego oleju mineralnego i 50 części wagowych alkoholu woskowego z wosku spermacytowego (olbrotu), t. j. mieszaniny alkoholi etylowego i oleinowego, zesulfonowano zapomocą 40 części kwasu chlorosulfonowego w ciągu 6 godzin w temperaturze około 35°C . Po dalszej 18 godzinnej reakcji wywiązywanie się chlorowodoru ustało, a surowy kwas sulfonowy rozpuszczono w wodzie, zobojętniono ługiem sodowym i zapomocą krótkiego gotowania albo odparowywania oddzielono od składników niezulfonowanych. Z roztworu podczas odparowywania otrzymano żółtawą sól o wybitnej stałości względem wapna, soli, ługów i rozcieńczonych kwasów. Pozostałe właściwości tego produktu są takie same, jak produktów wyżej opisanych. Zamiast alkoholu woskowego można oczywiście według tego przykładu sulfonować również inne wysokocząsteczkowe, podob-

ne do tłuszczów alkohole, ketony albo kwasy karbonowe i chlorowcokwasy karbonowe.

Przykład VI. 50 części oleju rycynowego miesza się starannie z 15 częściami wagowymi bezwodnika octowego i w temperaturze $25^{\circ} + 30^{\circ}\text{C}$ traktuje 30 częściami kwasu chlorosulfonowego, dobrze oziębiając i mieszając. Okazuje się, że kwas octowy prawie całkowicie wchodzi do cząsteczki dzięki kondensacji. Kwas sulfonowy, wypłukany roztworem soli i uwolniony od kwasu siarkowego oraz nieskondensowanych resztek kwasu octowego, daje się zobojętnić ługiem sodowym na produkt oleisty, różniący się od znanych olejów tureckich stałością względem wapna, magnezu, soli, kwasów i alkaliów.

Przykład VII. 100 cz. wag. oleiny z wełny, zawierającej około 50% niezmydlających się alkoholi lanoliny, miesza się dokładnie z 45 cz. wag. normalnego alkoholu butylowego; oziębiając oraz mieszając, kondensuje się i sulfonuje w temperaturze od 15° do 20°C 65 cz. wag. kwasu chlorosulfonowego. Produkt, w którym reszta butylowa związana jest z cząsteczką kwasu tłuszczowego, zadaje się wodą i w znany sposób przeprowadza w sól sodową. Przez odparowanie roztworu w próżni sól sodowa daje się wygodnie oddzielić w postaci żółtawego proszku.

Kwasy sulfonowe, otrzymane opisanym sposobem, odpowiednie są w wysokim stopniu, jako środki oczyszczające, emulgujące i zwilżające, dalej jako środki ochronne dla włókien, np. w obecności alkaliów, węglanów alkalicznych lub mydeł, jako środki utrwalające roztwory barwników. Dlatego też rozwiązują one liczne zagadnienia przemysłu papierniczego, włókienniczego i skórzanego.

Wreszcie należy jeszcze zaznaczyć, że w opisanym wyżej procesie chlorowcohodryny kwasu siarkowego, jak np. kwas chlorosulfonowy, można całkowicie albo

częściowo zastąpić mieszaninami dwóch materiałów, z których jeden działa sulfonująco, a drugi kondensująco, jak np. jednowodzianem kwasu siarkowego i pięciotlenkiem fosforu. Podobnie, jak ten ostatni, działa również kwas metafosforowy, trójchlorek fosforu, tlenochlorek fosforu, bezwodny siarczan potasu, siarczan sodu i t. d. Zamiast jednowodzianu kwasu siarkowego można, jako środek sulfonujący, zastosować dymiący kwas siarkowy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania organicznych kwasów sulfonowych albo sulfonianów, nadających się jako środki do mycia, środki zwilżające, przenikające lub dyspersyjne, a także jako środki ochronne dla włókien, na drodze obróbki chlorowcohodrynami kwasu siarkowego, np. kwasem chlorosulfonowym, wysokocząsteczkowych tłuszczów obojętnych, kwasów tłuszczowych lub materiałów podobnych do tłuszczów, znamienny tem, że stosuje się ilości chlorowcohodryny, stanowiące co najmniej około 50%, a przy zastosowaniu tłuszczów lub kwasów tłuszczowych w obecności środków rozcieńczających co najmniej około 75% składników alifatycznych, oziębiając jednocześnie i regulując dopływ chlorowcohodryny w ten sposób, aby temperatura reakcyjna utrzymywała się możliwie poniżej 40°C , poczem produkt reakcji poddaje się dalszej przeróbce.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że sulfonowanie przeprowadza się w obecności substancji organicznych, mogących z materiałami sulfonowanymi wytwarzać produkty kondensacji.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że produkt reakcji zobojętnia się.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że produkt reakcji wysala się i zobojętnia.

5. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że produkt reakcji zadaje się wapnem, oddziela osad, ciecz traktuje węglanem alkaliów, oddziela nowowytworzony osad od cieczy i ciecz tę ewentualnie odparowuje.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że chlorowcohydryny kwasu siarkowego zastępuje się całkowicie lub

częściowo mieszaniną dwóch materiałów, z których jeden działa sulfonująco, a drugi odciąga wodę.

Oranienburger
Chemische Fabrik
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.