

Wydano 25 marca 1941 r.

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 28758.

Kl. 12 p, 9.

MKP cofd 49/

MS

Edmund Waldmann, Klosterneuburg
i August Chwala, Wiedeń.

**Sposób wytwarzania środków zwilżających, do prania,
rozpraszających, emulgujących, wyrównywających i ożywiających (barwy)
oraz środków podobnych.**

Zgłoszono 8 sierpnia 1935 r.

Udzielono 3 lipca 1939 r.

Pierwszeństwo: 10 sierpnia 1934 r. (Austria).

Przedmiot wynalazku niniejszego stanowi sposób wprowadzania reszt kwasu siarkowego lub grup zawierających te reszty do imidoazolin o dużym ciężarze cząsteczkowym lub ich pochodnych w celu wytwarzania produktów, stanowiących cenne środki zwilżające, emulgujące, do prania i podobne.

Jako substancje wyjściowe stosuje się takie imidoazoliny lub ich pochodne, w

których suma atomów węgla w cząsteczce — łącznie z resztami znajdującymi się przy azocie — wynosi co najmniej 10.

Wprowadzanie grup sulfonowych do wspomnianych związków uskutecznia się np. przez bezpośrednie sulfonowanie odnośnej imidoazoliny, w razie gdy zawiera ona nienasycone łańcuchy boczne lub łańcuchy boczne zawierające grupy wodorotlenowe, albo gdy zawiera reszty aroma-

tyczne; poza tym grupy sulfonowe można wprowadzić do imidoazolin, jeśli się do azotu imidoazolini przyłączy alkyle lub aralkyle zawierające grupy sulfonowe, np. stosując kwasy chlorowcosulfonowe, jako to kwas bromoetanosulfonowy, chlorek benzyłowy kwasu *p* - sulfonowego. Wreszcie można również imidoazolinę kondensować z aldehydem mrówkowym lub innym aldehydem i dwusiarczynem względnie z formaldehydodwusiarczynem i w ten sposób otrzymać kwasy imidoazolinossulfonowe.

Wprowadzanie grup sulfonowych do cząsteczki imidoazolini uskutecznia się wprawdzie według metod już stosowanych w innym celu, jednakże nie można było przewidzieć, aby metody te można było zastosować do imidoazolini ze względu na możliwość rozszczepienia się pierścienia imidoazolinowego. W patencie nr 20870 opisano wprawdzie sposób wprowadzania grup sulfonowych do benzimidazolu o dużym ciężarze cząsteczkowym przez traktowanie tego związku kwasem chlorosulfonowym lub oleum, przy czym pierścień imidoazolowy wykazał dużą trwałość, co potwierdzone zostało przez G. B. Barnes'a i F. L. Pymana (chem. Zentralblatt, 1928, I, 810), którzy imidazol w warunkach energicznych przemieniał za pomocą dymiącego kwasu siarkowego na kwas imidoazolosulfonowy. W przeciwieństwie do powyższego pierścień imidoazolinowy jest znacznie mniej trwały i imidoazolini różnią się znacznie swym zachowaniem chemicznym od imidoazoli. W razie konieczności przyłączenia do imidoazolini *p* - sulfonianu sodowego chlorku benzyłowego powstawała obawa, iż obecność grupy sulfonowej będzie przeszkadzać przyłączeniu się cząsteczki kwasu chlorowcosulfonowego do azotu imidoazolini. Wreszcie było rzeczą niespodziewaną, iż imidoazolina, mająca charakter amidyny kwasu, daje się

kondensować jak zwyczajne aminy z aldehydem mrówkowym i dwusiarczynem na zawierające azot pochodne kwasu metanosulfonowego.

Związki, otrzymywane według powyżej opisanego sposobu, rozpuszczają się w wodzie, dając roztwory silnie pieniące się, które posiadają dużą zdolność zwilżania, prania, rozpraszania i wyrównywania, są odporne na działanie substancji powodujących twardość wody, wykazują więc przy mydleniu w wodzie twardej dobre działanie ochronne przeciwko wytrącaniu się mydeł wapniowych i posiadają godną uwagi zdolność emulgowania i rozpraszania.

Przykład I. 22,4 g undecyloimidoazolini, otrzymywanej przez kondensację kwasu laurynowego z etylenodwuaminą w temperaturze podwyższonej, rozpuszcza się z 22 g bromo-etanosulfonianu sodowego, $BrCH_2CH_2SO_3Na$, w około 200 g absolutnego alkoholu i ogrzewa do wrzenia w ciągu około 80 godzin pod chłodnicą zwrotną. Następnie do roztworu tego dodaje się 4 g ługu sodowego i całą masę odparowuje się do sucha.

Otrzymuje się surowy undecyloimidoazolinoetylosulfonian sodowy z wydajnością 45 g, w których zawarte jest jeszcze 22% bromku sodowego.

Otrzymana substancja jest białawą masą, która w wodzie przechodzi w przezroczysty pieniący się roztwór, niewrażliwy na działanie substancji warunkujących twardość wody i posiadający dobre zdolności zwilżania i oczyszczania.

W powyższym przykładzie undecyloimidoazolinę można zastąpić równoważną ilością heptadecylo- względnie heptadecenyloimidoazolini.

Przykład II. 10 g heptadecenyloimidoazolini wprowadzono porcjami ochładzając i mieszając do 20 g stężonego kwasu siarkowego i mieszano w ciągu kilku go-

dzin, następnie zadano lodem, masę wydzieloną oddzielono od rozcieńczonego kwasu siarkowego i zobojętniono roztworem sody.

Przykład III. 10 g heptadecylo - *N* - fenyloimidoazoliny (otrzymanej przez kondensację *N* - fenyloetylenodwuaminy z kwasem stearynowym) wprowadza się mieszając w temperaturze około 5°C do 15 g oleum (około 25% SO_3) i miesza dalej, aż próbka nie będzie rozpuszczalna w sodzie. Dalszą przeróbkę skutecznia się, jak w przykładzie powyższym.

Przykład IV. Do wodnego roztworu 1 mola formaldehydodwusiarczynu sodowego w około 4-rokrotnej ilości wody mieszając wlewa się powoli w temperaturze około 45°C roztwór 0,9 mola heptadecyloimidoazoliny w podwójnej ilości alkoholu. Po zmieszaniu ogrzewa się mieszając w temperaturze około 50°C jeszcze dopóty, aż wzięta próbka rozpuści się w wodzie, dając roztwór przezroczysty. Następnie całą masę odparowuje się do sucha.

Przykład V. Do 29,4 g 2 - heptadecylo - Δ^2 - imidoazoliny wprowadza się w temperaturze 95° — 100°C powoli 27 g formaldehydodwusiarczynu sodowego (mniej więcej 75 — 80%). Następnie masę stopioną ogrzewa się w temperaturze 120°—130°C dopóty, aż stanie się rozpuszczalną w wodzie. Po ostygnięciu placek z masy stopionej rozdrabia się. Wydajność wynosi 55 g. Jasnożółty ziarnisty produkt rozpuszcza się łatwo w wodzie z tworzeniem się piany.

Przykład VI. Do 1 mola 2-pentadecylo - Δ^2 - imidoazoliny wprowadza się w temperaturze 110° — 120°C powoli 2 mole formaldehydodwusiarczynu sodowego. Następnie masę stopioną ogrzewa się w temperaturze 130° — 140°C dopóty, aż stanie się rozpuszczalną w wodzie. Po ostygnię-

ciu placek z masy stopionej rozdrabia się. Jasnożółty ziarnisty produkt rozpuszcza się łatwo w wodzie z tworzeniem się piany.

Przykład VII. Do 1 mola 2 - heptadecenylo - Δ^2 - imidoazoliny wprowadza się w temperaturze 110° — 120°C powoli 2 mole formaldehydodwusiarczynu sodowego. Następnie masę stopioną ogrzewa się w temperaturze 125° — 140°C dopóty, aż stanie się rozpuszczalną w wodzie. Po ostygnięciu placek z masy stopionej rozdrabia się. Jasnożółty ziarnisty produkt rozpuszcza się łatwo w wodzie z tworzeniem się piany.

Przykład VIII. Do 1 mola imidoazoliny, wytwarzanej z etylenodwuaminy i mieszaniny kwasów tłuszczowych, otrzymanej z tłuszczu kokosowego, wprowadza się w temperaturze 95° — 100°C powoli 2 mole formaldehydodwusiarczynu sodowego. Następnie masę stopioną ogrzewa się w temperaturze 120°—130°C dopóty, aż stanie się rozpuszczalną w wodzie. Po ostygnięciu placek z masy stopionej rozdrabia się. Jasnożółty ziarnisty produkt łatwo rozpuszcza się w wodzie z tworzeniem się piany.

Przykład IX. Do 1 mola 2 - undecylo - Δ^2 - imidoazoliny wprowadza się w temperaturze 95° — 100°C powoli 2 mole formaldehydodwusiarczynu sodowego. Następnie masę stopioną ogrzewa się w temperaturze 120° — 130°C dopóty, aż stanie się rozpuszczalną w wodzie. Po ostygnięciu placek z masy stopionej rozdrabia się. Jasnożółty ziarnisty produkt łatwo rozpuszcza się w wodzie z tworzeniem się piany.

Preparaty wytworzone według wynalazku niniejszego wykazują liczne zalety, które przedstawiono na tablicy I i II.

Tablica I.

		Stężenie g/litr	heptadecylo- benzimidazo- losulfonian sodowy	<i>N</i> -fenylohepta- decyloimidoazo- linosulfonian sodowy	<i>N</i> -benzylohepta- decyloimidoazo- linosulfonian sodowy
Zdolność nawilżania	1)	1,5	430 sek	359 sek	337 sek
Odporność względem wapna	2)	1,0	ponad 1000 ^o twardości (niemieckich)		
Zdolność dyspersyjna względem mydeł wapniowych	3)	—	13,8 ^o / _o	9,6 ^o / _o	8,8 ^o / _o
	4)				
Odporność na działanie kwasów		1,0	1—2 cm ³	2—3 cm ³	około 2 cm ³
Odporność na działanie ługów	5)	1,0	około 5 cm ³	około 5—6 cm ³	około 5 cm ³
Zdolność mycia	6)	1,0	85 ^o / _o	100 ^o / _o	92 ^o / _o

Tablica II.

		Stężenie g/litr	Undecylobenzimido- azolosulfonian <i>Na</i>	Fenyloundecyloimido- azolinosulfonian <i>Na</i>
Zdolność nawilżania	1)	1,5	412 sek	317 sek
Odporność względem wapna	2)	1,0	ponad 1000 ^o twardości (niemieckich)	
Zdolność dyspersyjna względem mydeł wapniowych	3)	—	18,1 ^o / _o	13,9 ^o / _o
	4)			
Odporność na działanie kwasów		1,0	około 1—2 cm ³	około 2 cm ³
Odporność na działanie ługów	5)	1,0	około 5—6 cm ³	około 5—6 cm ³
Zdolność mycia	6)	1,0	88 ^o / _o	100 ^o / _o

Objaśnienia.

Do punktu 1. Określano czas zatonięcia w sekundach, jaki wymaga tarczka wełniana odtłuszczona do pogrążenia się całkowitego pod powierzchnię cieczy.

Do punktu 2. Rozpuszczano próbki w nieznacznej ilości wody destylowanej i następnie rozcieńczano wodą o rozmaitej twardości dopóty, aż zaobserwowano osad. Dane zawarte w powyższych tablicach oznaczają więc, że wszystkie preparaty nawet w wodzie o 1000° twardości (stopni niemieckich) nie ulegają rozkładowi.

Do punktu 3. Dane cyfrowe oznaczają w procentach ilość czystego 100%-owego odnośnego sulfonianu w odniesieniu do czystego 100%-owego mydła w postaci olejanu sodowego, potrzebną do tego, aby w wodzie o 20° twardości (stopni niemieckich) uniknąć z całą pewnością wytrącenia mydła wapiennego.

Do punktu 4. Dane liczbowe oznaczają ilość cm^3 n/1 kwasu solnego na każde 100 cm^3 roztworu sulfonianu, których stężenie wynosi 1 g na litr, po dodaniu których nie powinny występować na skutek rozkładu kłaczkowate osady.

Do punktu 5. Dane liczbowe oznaczają ilość cm^3 10%-owego roztworu ługu sodowego, jaką można dodać do 10 cm^3 sulfonianu (stężenie 1 g/litr), nie powodując jeszcze wydzielania się kłaczkowatego osadu.

Do punktu 6. Dane liczbowe oznaczają % białości po wypraniu za pomocą 1 g sulfonianu w litrze w obecności 2 g sody bezwodnej w litrze w temperaturze 50°C. Stopień wyprania wełny względnie jej białość określono za pomocą następujących prób:

Białość próbek wełny najbielszej przyjęto jako 100, tak iż działanie innych sulfonianów podawano stałe w procentach w odniesieniu do wełny wypranej za pomocą

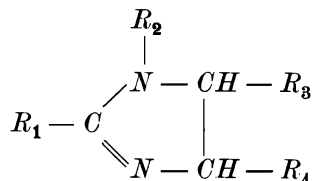
najlepiej pierącego sulfonianu. W ten sposób otrzymano dające się dobrze porównywać liczby względne, a nie wartości absolutne.

Jak wynika z powyższych tablic, sulfoniany pochodzące z imidoazolin przewyższają pod względem ich właściwości mających znaczenie w przemyśle włókienniczym sulfoniany wytwarzane z imidoazoli.

Polepszone właściwości sulfonianów imidoazolinowych rozszerzają również możliwości praktyczne ich stosowania w rozmaitych gałęziach przemysłu włókienniczego w porównaniu z sulfonianami imidoazolowymi.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania środków zwilżających, do prania, rozpraszających, emulgujących, wyrównywających, ożywiających (barwy) i środków podobnych, znamieny tym, że do imidoazolin o wzorze ogólnym:



w którym litera R_1 oznacza alifatyczną normalną resztę węglowodorową, nasyconą, nienasyconą lub podstawioną albo cykloalifatyczną resztę węglowodorową, litera zaś R_2 — wodór, nasyconą lub nienasyconą grupę alkylową, oksyalkylową, arylową lub aralkylową, a litery R_3 , R_4 — wodór lub grupę alkylową, wprowadza się metodami znanymi grupy sulfonowe, przy czym suma atomów węgla w cząsteczce materiału wyjściowego musi wynosić co najmniej 10.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tym, że imidoazoliny, posiadające łańcuchy boczne nienasycone lub łańcuchy boczne z alkoholowymi grupami wodorotlenowymi, albo posiadające pierścienie aromatyczne, traktuje się kwasem siarkowym lub oleum albo kwasem chlorosulfonowym.

3. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że imidoazoliny kondensuje się z organicznymi kwasami sulfonowymi zawierającymi chlorowiec zdolny do reakcji.

4. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że imidoazoliny kondensuje się z aldehydami i dwusiarczynami względnie z produktami kondensacji tych związków, np. z formaldehydodwusiarczynem.

E d m u n d W a l d m a n n.

A u g u s t C h w a l a.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.