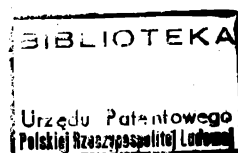


URZĄD PATENTOWY



# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 19026.

Kl. 12 o, 11.

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

### Sposób wytwarzania materiałów zwilżających, piorących, czyszczących, emulgujących i zmiękczających.

Zgłoszono 24 listopada 1932 r.

Udzielono 26 września 1933 r.

Pierwszeństwo: 5 grudnia 1931 r. (Niemcy).

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania podstawionych w reszcie kwasowej estrów alifatycznych lub hydroaromatycznych oksy- lub merkaptotłuszczowych.

Stwierdzono, iż można uzyskać nową klasę cennych organicznych związków, jeśli wytworzyć estry z kwasów oksy- lub merkaptotłuszczowych, które przy tlenie albo siarce są alkiylowane, cykloalkylowane, aralkylowane lub arylowane, lub z ich pochodnych i produktów podstawienia oraz takich alifatycznych lub hydroaromatycznych związków, które zawierają przynajmniej jedną grupę hydroksylową lub merkaptanową oraz co najmniej 6 atomów węgla.

Zamiast wymienionych kwasów tłuszczowych można również stosować ich produkty podstawienia. W rachubę wcho-

dzą np. kwasy podstawione chlorowcem, grupą hydroksylową, sulfonową, karboksylową, resztą węglowodorową, względnie resztą zasadową.

Jako kwasy tłuszczowe można stosować znane kwasy tłuszczowe o normalnym lub rozgałęzionym łańcuchu.

Jako związki alifatyczne lub hydroaromatyczne, zawierające grupy hydroksylowe, można stosować alkohole o normalnym lub rozgałęzionym łańcuchu węglowym, np. produkty tworzące się przy uwodornianiu kwasów tłuszczowych, naftenowych, żywicznych, przy utlenianiu parafin, rozszczepianiu woskowych materiałów, uwodornianiu fenoli i tym podobne.

Można stosować również odpowiednie merkaptotwiązki. Również wielowartościowe alkohole lub merkaptany można stoso-

wać z powodzeniem do wytwarzania związków według niniejszego wynalazku.

Związki, zawierające grupy hydroksylowe lub wodorosiarkowe, mogą być nasycone lub nienasycone.

Związki, zawierające hydroksylowe lub wodorosiarkowe grupy, mogą być podstawione różnego rodzaju grupami, jak karboksylowymi lub ich pochodniami, chlorowcami, grupami eterowymi, sulfonowymi i t. d.

Estryfikację uskutecznia się znanym sposobem, ewentualnie w obecności katalizatorów. Można również stosować zamiast kwasów ich chlorobezwodniki, bezwodniki.

Można również w ten sposób postępować, iż zamiast oksydw związków stosuje się ich pochodne, zdolne do reakcji, jak estry kwasów mineralnych lub alkoholany.

Związki według niniejszego wynalazku posiadają po części własności emulgujące. Można je stosować w przemyśle kosmetycznym lub jako środki zmiękczające i tak dalej.

Jeśli są obecne grupy, nadające rozpuszczalność w wodzie, związki te posiadają własności podobne do mydła. Ponadto służą one jako produkty wyjściowe do dalszych przemian.

Przykład I. 186 części wagowych dodekanolu-1 rozpuszcza się w mniej więcej równej objętości czterochloru węgla. Do otrzymanego roztworu wkrapla się, mieszając, 170 części wagowych chloru fenoksyacetylowego przy zwykłej temperaturze. Reakcja przebiega z wydzielaniem ciepła. Podtrzymuje się ją przez ostrożne ogrzewanie do 70°C, przyczem kwas solny uchodzi strumieniami. Po ukończonej reakcji destyluje się czterochlorek węgla z użyciem lub bez użycia próżni. Pozostały ester zestala się w zimnej wodzie na bezbarwną, woskowatą masę. Topi się przy 31°C.

Otrzymany związek posiada słaby przyjemny zapach.

Przykład II. Do 200 g oktodekanolu,

rozpuszczonego w równej ilości czterochloru węgla, dodaje się, mieszając, kroplami 126 g chloru fenoksyacetylowego przy 40°C. Reakcję doprowadza się do końca przez ogrzewanie do wrzenia przez 2 — 3 godziny. Po odparowaniu czterochloru węgla wprowadza się utworzony ester do wody lodowej i odciąga następnie wodą od szybko stygnącej woskowatej masy. Przekrystalizowany ze spirytusu posiada on punkt topnienia 55°.

Tak samo jak dodekanol lub oktodekanol, tworzy również heksadodekanol, tetradekanol i oktanol lub mieszaniny tych alkoholi estry z chlorkiem fenoksyacetylowym. Estry wyższych alkoholi tworzą woskowate masy. Ester oktylowy kwasu fenoksyoctowego jest płynny. Ester heksodecylowy kwasu fenoksyoctowego topi się przy około 47°C. Odpowiedni ester tetradecylowy kwasu fenoksyoctowego posiada punkt topnienia 39°.

Przykład III. 50 g alkoholu oleinowego, rozpuszczonego w 60 cm<sup>3</sup> czterochloru węgla, ogrzewa się z 32 g chloru fenoksyacetylowego do 75°C, mieszając, aż do ustania wywiązywania się kwasu solnego. Po odparowaniu rozpuszczalnika można otrzymany syropowaty bezbarwny ester używać do dalszych przemian.

Przykład IV. 400 g mieszaniny alkoholi, otrzymanych przez uwodornienie kwasów oleju kokosowego, ogrzewa się z 304 g kwasu fenoksyoctowego w strumieniu chlorowodoru lub azotu z katalizatorami, jak kwas borowy, chlorek cynku i tym podobne, do 100°C; podwyższając stopniowo temperaturę do 150°C, doprowadza się do końca estryfikację w przeciągu 5 godzin. Otrzymana mieszanina estrów przedstawia słabo brunatny olej.

Przykład V. Do roztworu 100 g cykloheksanolu w 300 cm<sup>3</sup> czterochloru węgla wprowadza się, mieszając, stopniowo 170 g chloru fenoksyacetylowego przy 60°C. Następnie ogrzewa się 1½ godziny do

wrzenia, aż przestanie się wydzielać kwas solny. Ester można po odpędzeniu czterochlorku węgla destylować w próżni; jest to bezbarwny olej, wrzący w temperaturze  $176^{\circ} \rightarrow 178^{\circ}\text{C}$  przy 7 mm.

Zamiast kwasu fenoksyoctowego można stosować podstawione w rdzeniu kwasy fenoksyoctowe, jak np. kwas 2-karboksy fenoksyoctowy, kwasy naftoksyoctowe, kwasy mono- lub poli-chlorofenoksyoctowe, kwas mono- lub dwusulfofenoksyoctowy i tym podobne, ponadto kwas etoksyoctowy i podobne związki, w których jeden atom tlenu lub siarki zastąpiony jest podstawioną lub niepodstawioną resztą alkylo- wą, arylową, aralkylową lub hydroarylo- wą.

Przykład VI. 111 g alkoholi parafinowych (liczba acetylowa 212) ogrzewa się z 76 g kwasu fenoksyoctowego w strumieniu kwasu solnego podczas 6 godzin do  $120^{\circ}\text{C}$ . Kwas fenoksyoctowy znika w zupełności i tworzy się syropowata miesza- nina estrów.

Jeśli na 171 g chlorku fenoksyacetylo- wego działa się roztworem 222 g alkoholi parafinowych w  $500\text{ cm}^3$  czterochlorku wę- gla, mieszając przy  $75^{\circ}\text{C}$  przez dwie go- dziny, otrzymuje się po odparowaniu roz- puszczalnika również z wydajnością ilo- ściową taką samą syropowatą mieszaninę estrów.

Przykład VII. Mieszaninę równych części siarczku dwukarboksymetylowego o wzorze  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  i al- koholu dodecyłowego ogrzewa się w stru- mieniu azotu przez 10  $\div$  15 godzin. Tem- peraturę podnosi się przytem stopniowo z  $120^{\circ} \div 170^{\circ}\text{C}$ . Mieszaninę reakcyjną wprowadza się na lód, zobojętnia sodą i wytrąca solą kuchenną sól sodową estru dodecyłowego kwasu karboksymetylomer- kaptooctowego. Przedstawia on białą cia- stowatą masę. Wodne roztwory soli pienia dobrze.

Przykład VIII. 100 części siarczku

dwukarboksymetylowego ogrzewa się w podobny sposób, jak w przykładzie VII, z 80 częściami alkoholu *n*-oktyłowego, e- wentualnie w obecności katalizatorów estryfikacyjnych w ciągu 15 godzin z  $80^{\circ}$  do  $150^{\circ}\text{C}$  w słabym strumieniu azotu, przy- czym wyższe temperatury utrzymuje się tylko przez krótki czas. Mieszaninę reak- cyjną zobojętnia się wodą i odparowuje o- strożnie na łaźni wodnej. Otrzymuje się w ten sposób w stanie pasty jednostronnie zestryfikowany alkoholem oktyłowym siar- czek dwukarboksymetyłowy w postaci soli sodowej.

Przykład IX. 60 części siarczku dwu- karboksymetylowego ogrzewa się jak w przykładzie VII z 90 częściami alkoholu o- leinowego, ewentualnie w obecności katali- zatorów estryfikacyjnych, podczas 12 go- dzin do  $140^{\circ} \div 200^{\circ}\text{C}$  w słabym strumie- niu azotu, stale mieszając, przyczem wyż- sze temperatury utrzymuje się tylko przez krótki czas.

Otrzymany ester jest brunatnym ole- jem, stygnącym na zimno. Rozpuszcza się on w wodzie po dodaniu sody z lekkim zmętnieniem. Roztwór pieni się dobrze.

Przykład X. 95 części wagowych alko- holu dodecyłowego ogrzewa się z 54 czę-ściami wagowymi laktonu kwasu oksyeto- ksyoctowego w strumieniu azotu, dobrze mieszając, około 6 godzin do  $150^{\circ} \div 160^{\circ}\text{C}$ . Otrzymuje się ester dodecyłowy kwasu oksyetoksyoctowego z dobrą wydajnością. Ester ma skłonność do rozpadania się pod- czas destylacji.

Przykład XI. 80 części wagowych al- koholu *n*-oktyłowego ogrzewa się, dobrze mieszając, z 65 częściami laktonu kwasu oksyetoksyoctowego przez 6  $\div$  7 godzin do  $180^{\circ}\text{C}$ , przyczem pod koniec przepu- szcza się słaby strumień azotu. Tworzy się ester oktyłowy kwasu oksyetoksyoctowego w postaci jednorodnej oleistej masy.

Przykład XII. 110 części wagowych al- koholu oktylodecyłowego ogrzewa się z 42

częściami wagowymi laktonu, wymienionego w przykładzie XI, przez 7 godzin przy  $160^{\circ} \div 180^{\circ}\text{C}$ . Otrzymany ester oktydecyłowy kwasu oksyetoksyoctowego posiada postać wosku.

Przykład XIII. 120 części wagowych alkoholi, odpowiadających kwasom oleju kokosowego (średni ciężar cząsteczkowy 200) ogrzewa się, jak w przykładzie X, z 61,2 częściami laktonu kwasu oksyetoksyoctowego przy  $125^{\circ} \div 175^{\circ}\text{C}$  podczas 9 godzin.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania materiałów zwil-

żających, piorących, czyszczących, emulgujących i zmiękczających, znamienny tem, że kwasy oksy- lub merkaptotłuszczowe, alkyłowane, cykloalkyłowane, aralkyłowane lub aryłowane przy tlenie, względnie siarce, lub ich pochodne albo produkty podstawienia estryfikuje się w zwykły sposób z takimi alifatycznymi lub hydroaromatycznymi związkami, które posiadają przynajmniej jedną grupę hydroksylową lub wodorosiarkową oraz co najmniej 6 atomów węgla.

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