

Warszawa, 30 września 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



CO7c 143/20

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 25264.

Kl. 12 o, 23/02.

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

Sposób wytwarzania środków do zwilżania, czyszczenia, emulgowania i rozpraszania.

Zgłoszono 22 stycznia 1936 r.

Udzielono 20 lipca 1937 r.

Pierwszeństwo: 13 lutego 1935 r. dla zastrz. 1—3, 5—7; 31 października 1935 r. dla zastrz. 4 (Niemcy).

Stwierdzono, iż można wytwarzać środki zwilżające, czyszczące i podobne w ten sposób, że związki o wzorze ogólnym: $R \cdot Ar \cdot OH$, w którym litera R oznacza resztę zawierającą co najmniej 3 atomy węgla w cząsteczce, zwłaszcza reszty alkyłowe, a litery Ar oznaczają resztę aromatyczną, poddaje się uwodornianiu i do produktów uwodornienia wprowadza się w znany sposób grupy hydrofilowe, to znaczy nadające związkom tym rozpuszczalność w wodzie.

Resztę, oznaczoną literą R i zawierającą co najmniej 3 atomy węgla w cząsteczce, może stanowić reszta propylowa, butylowa, amylowa, heksylowa, heptylo-

wa, oktylowa, nonylowa, decylowa, undecylowa, dodecylowa, tridecylowa, tetrade-cylowa, heksadecylowa i t. d.

Zamiast reszty z prostym łańcuchem węglowym może litera R oznaczać również resztę z łańcuchem rozgałęzionym. Taką resztą może być np. reszta izopropylowa, izobutylowa, izoamylowa, izoheksylowa, izoheptylowa, izooktylowa, izodecylowa, izoundecylowa, izododecylowa, izotetra-decylowa, izoheksadecylowa i t. d. W re-szcie aromatycznej, oznaczonej literami Ar , podstawionej co najmniej jedną gru-pą hydroksylową, może znajdować się jed-na lub kilka grup alkyłowych oznaczonych literą R . Reszta ta może być również pod-

stawiona; tak np. może ona zawierać okso-grupy.

Pod resztą, oznaczoną literami *Ar*, należy rozumieć resztę aromatyczną, jak resztę benzenu, toluenu, ksylenu, naftalenu, fenantrenu, antracenu, dwufenylu, dwufenylometanu, dwufenyloetanu, fenylonaftylometanu i t. d. Reszta aromatyczna może posiadać podstawniki różnego rodzaju; tak np. oprócz grup alkylowych, jak grupy metylowej i etylowej, mogą się znajdować również jako podstawniki grupy hydroksylowe, eterowe i t. d.

Grupa hydroksylowa *OH* znajduje się przy reszcie aromatycznej.

Produkty wyjściowe nie muszą być użyte w stanie chemicznie czystym. Można stosować również mieszaniny najróżnorodniejszych związków, zwłaszcza pochodnych i analogów różniących się długością łańcucha węglowego *R* albo rodzajem reszty aromatycznej oznaczonej literami *Ar*.

Związki, stosowane jako materiały wyjściowe o wzorze ogólnym $R \cdot Ar \cdot OH$, można wytwarzać bardzo łatwo według różnych sposobów. Otrzymuje się je np. przez kondensację alkoholi pierwszorzędowych, drugorzędowych lub trzeciorzędowych albo ich mieszanin z fenolami, krezolami, ksylenolami, tymolem, karwakrolem, oksydwufenylem, naftolem, oksyantracenami, oksyfenantrenami, benzoooksychinolinami i związkami podobnymi albo z ich mieszaninami. Na ogół ułatwia się kondensację, za pomocą środków działających katalitycznie, jak kwasów, np. kwasu siarkowego, fosforowego, wodnego roztworu kwasu nadchlorowego, lub soli, jak chlorku cynku, chlorku glinu, fluorku boru, chlorku żelaza, fluorku glinu, bromku glinu; środków, działających powierzchniowo, jak ziemi bielącej i t. d. Do kondensacji z wymienionymi aromatycznymi związkami hydroksylowymi, jak fenolami i t. d., można stosować alkohol propylowy, izopropylowy, butylowy, izobuty-

lowy, amylowy, izoamylowy, oktylowy, izooktylowy, decylowy, izodecylowy, dodecylowy, tetradecylowy, heksadecylowy, pentylo - metylokarbinol, alkohol β - etylobutylo - metylo - izobutylo - karbinol i podobne związki.

Ponadto materiały wyjściowe o wzorze $R \cdot Ar \cdot OH$ wytwarza się przez kondensację olefin z wymienionymi oksydwiazkami aromatycznymi, przy czym stosuje się znane środki kondensacyjne. Jako olefiny można stosować olefiny odpowiadające wymienionym alkoholom, otrzymując je z alkoholi przez odszczepienie wody. Są to np. propen, buten, penten, izopenten, heksen, okten, izookten, nonen, decen, undecen, dodecen, tridecen, tetradecen, heksadecen, mieszaniny izomerycznych trójmetylopentenów i t. d. Z korzyścią można przy tym stosować olefiny, otrzymywane przy najróżnorodniejszych procesach technicznych, np. przy zwęglaniu drzewa, wylewaniu węgla brunatnego, krakowaniu ropy naftowej i parafin, oraz przy najróżnorodniejszych syntezach benzyny. A zatem do celów wspomnianej kondensacji odpowiednimi są wszystkie olefiny względnie mieszaniny zawierające olefiny, które otrzymuje się przez rozkład przy ogrzewaniu związków organicznych, zwłaszcza mieszanin zawierających węglowodory wyższe. Ponadto można stosować do kondensacji frakcje mieszaniny węglowodorów, otrzymane sposobem syntetycznym z tlenku węgla i wodoru zawierające olefiny. (Sposób wytwarzania syntetycznych mieszanin węglowodorów, zawierających olefiny, z tlenku węgla i wodoru opisano np. w czasopiśmie „Brennstoffchemie“, Zeitschrift für chemische Technologie der Brennstoffe und ihrer Nebenprodukte, tom 9, zeszyt 2 z dn. 15.1. 1928 str. 21 i dalsze; ponadto tom 13, zeszyt 24 z dn. 15.12. 1932 str. 461 i dalsze).

W wielu przypadkach można produkty zawierające olefiny stosować bezpośred-

nio do kondensacji, a węglowodory parafinowe, występujące jako substancje towarzyszące, można oddzielać później. Często jednak korzystnie jest ze względów ekonomicznych przygotować mieszaniny węglowodorów przed kondensacją w taki sposób, aby wzbogacić poszczególne frakcje w olefiny.

Kondensacja składników olefinowych z wymienionymi oksydwiazkami aromatycznymi, jak fenolami, naftolami i podobnymi, przebiega przy użyciu wymienionych środków kondensacyjnych, zwłaszcza wodnego kwasu nadchlorowego, na ogół już w temperaturach nieznacznie podwyższonych. A zatem korzystne jest słabe ogrzewanie i dobre mieszanie tych składników.

Kondensacji nie trzeba przeprowadzać z ilościami cząsteczkowymi. Można stosować również większe lub mniejsze ilości oksydwiazków aromatycznych. Po kondensacji i oddzieleniu środka kondensacyjnego można usunąć węglowodory parafinowe oraz nieprzemienioną ilość oksydwiazków aromatycznych np. przez destylację i w ten sposób wyodrębnić produkty kondensacji o wzorze $R \cdot Ar \cdot OH$. Powyższe produkty kondensacji jako takie albo razem z innymi środkami można stosować jako środki dezynfekujące.

Odmiana sposobu wytwarzania produktów wyjściowych, stosowanych w myśl wynalazku, o wzorze ogólnym $R \cdot Ar \cdot OH$ polega na tym, że zamiast alkoholi lub olefin stosuje się takie związki alifatyczne lub cykloalifatyczne, które zawierają co najmniej jeden atom chlorowca i sześć lub więcej atomów węgla w cząsteczce, w celu kondensacji z oksydwiazkami aromatycznymi, jak fenolami lub naftolami albo ich pochodnymi. Tak np. można stosować do kondensacji chlorki lub bromki heksylowe, heptylowe, oktylowe, nonylowe, decylowe, undecylowe, dodecylowe, ponadto 1,2-dwubromododekan. Kondensację można w tym przypadku przeprowadzić w obecności

dwu- lub trójwartościowych metali szlachetnych, jak np. cynku, kadmu, glinu lub magnezu.

Wreszcie można jako materiały wyjściowe stosować ketony, przekształcone działaniem kwasów karbonowych i ich pochodnych, jak estrów, bezwodników, chlorków, na związki oksyarylowe, jak fenole, krezole, naftole i t. d. o wzorze $R \cdot CO \cdot Ar \cdot OH$.

Uwodornianie alkiłowanych oksydwiazków aromatycznych o wzorze ogólnym $R \cdot Ar \cdot OH$ można skutecznie dowolnymi sposobami znanymi przy uwodornianiu oksydwiazków aromatycznych. Przeprowadza się to najlepiej na drodze katalitycznej działaniem wodoru w temperaturze podwyższonej i pod ciśnieniem w obecności znanych katalizatorów uwodorniających, jak metali szlachetnych, ponadto niklu, miedzi, kobaltu, chromu albo katalizatorów mieszanych, wytworzonych z tych metali lub ich związków, albo też z zastosowaniem katalizatorów siarkoodpornych z zawartością molibdenu lub wolframu. Proces uwodorniania wspomnianych związków można przeprowadzać np. w temperaturach 150 — 300°C i pod ciśnieniem 20 — 300 atm.

Przez uwodornianie otrzymuje się alkohole hydroaromatyczne, podstawione resztami alkiłowymi względnie cykloalkilowymi, zawierającymi co najmniej 3 atomy węgla w cząsteczce. Ewentualnie można przy tym przez redukcję eliminować również dalsze atomy tlenu, co np. ma miejsce przy użyciu odpowiednich C — acylowych aromatycznych związków hydroksylowych o wzorze $R \cdot CO \cdot Ar \cdot OH$.

Do produktów uwodornienia wprowadza się w myśl wynalazku grupy hydrofilowe. Takimi grupami są np. grupy, nadające związkom tym rozpuszczalność w wodzie, jak grupy sulfonowe, grupy estrów: kwasu siarkowego, kwasu tiosiarkowego, kwasu fosforowego; grupy karboksylowe,

polioksygrupy lub grupy polieterowe. Okazało się, iż również korzystne są takie związki, do których wprowadzono tylko jedną lub niewiele grup eterowych lub hydroksylowych.

Wprowadzanie wymienionych grup hydrofilowych uskutecznia się sposobami znanymi; tak np. można na podstawione alkohole hydroaromatyczne, otrzymane przez uwodornienie, działać środkami sulfonującymi w celu wprowadzenia grupy sulfonowej lub grupy estru kwasu siarkowego. Można przy tym proces ten wykonywać np. z kwasem chlorosulfonowym albo związkami addycyjnymi kwasu chlorosulfonowego względnie SO_3 z eterami, estrami lub aminami trzeciorzędowymi, jak pirydyną, i stosować przy tym rozpuszczalniki albo środki odciągające wodę. Produkty sulfonowania zobojętnia się następnie środkami reagującymi zasadowo, jak np. roztworami wodorotlenków potasowców, węglanami potasowców, krzemianami potasowców, amoniakiem lub zasadami organicznymi.

W celu wprowadzenia grup karboksylowych można postępować w ten sposób, że podstawione alkohole hydroaromatyczne, otrzymane przez uwodornianie, przeprowadza się w ich chlorowcopochodne, które przemienia się metodą Grignarda w organiczne związki magnezu i tak otrzymane związki traktuje dwutlenkiem węgla.

W celu wprowadzenia grup polioksy — lub polieterowych można na produkty uwodornienia działać tlenkami alkylenów, jak tlenkiem etylenu, glicydem, epichlorohydryną i t. d. Można je jednak również w znany sposób zestryfikować kwasami, zawierającymi jedną lub kilka grup hydroksylowych w cząsteczce, jak kwasem glikolowym, mlekowym, glicerynowym, i ewentualnie do otrzymanych produktów w dalszym ciągu wprowadzać grupy nadające związkom tym rozpuszczalność w wodzie,

jak grupy estrów kwasów mineralnych, np. grupy estru kwasu siarkowego.

Jak już wspomniano, można wprowadzenie grup hydrofilowych uskutecznić w drodze bezpośredniej lub pośredniej. Można np. postępować w ten sposób, iż z podstawionych alkoholi hydroaromatycznych, otrzymanych przez uwodornienie, wytwarza się przez odszczepienie wody związki nienasycone, które ewentualnie po dalszej przemianie, np. przez przyłączenie chlorowca, stosuje się do wprowadzania grup hydrofilowych. Można np. do podwójnych wiązań przyłączać estry kwasu siarkowego albo kwasy merkaptokarbonowe o wzorze ogólnym $SH \cdot R \cdot COOH$, w którym litera R oznacza resztę organiczną, jak kwas merkaptooctowy o wzorze $SH \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Według sposobu niniejszego otrzymuje się doskonałe środki zwilżające, czyścące i t. d. o wzorze ogólnym $R(Hy \cdot Ar)G$. W tym wzorze litera R oznacza resztę, zawierającą co najmniej 3 atomy węgla w cząsteczce, zwłaszcza resztę alkylową, wyrażenie (Hy, Ar) oznacza resztę hydroaromatyczną, a litera G — grupę nadającą związkom tym rozpuszczalność w wodzie; grupa ta może być związana za pomocą tlenu lub siarki z resztą hydroaromatyczną (Hy, Ar) . Powyższe środki można stosować same albo w mieszaninie z innymi znanymi środkami zwilżającymi oraz czyszczącymi, jako środki zwilżające, piorące, czyścące, emulgujące i rozpraszające. W celu nadania im doskonałej postaci handlowej można je za pomocą znanych sposobów proszkować albo wytwarzać je w postaci pasty, albo też wprowadzać do handlu w postaci roztworów.

Przykład I. 234 części wagowe n -heptylo - o - krezylo - ketonu uwodornia się w obecności katalizatora niklowego w temperaturze $200^\circ C$ pod ciśnieniem 100 atm za pomocą wodoru. Po oddzieleniu katalizatora otrzymuje się jako produkt re-

akcji klarowny bezbarwny olej o liczbie hydroksylowej = 245, wrzący pod ciśnieniem 13 mm słupa rtęci w temperaturze 176 — 182°C.

90 części wagowych wytworzonego produktu uwodorniania rozpuszcza się w 500 częściach wagowych eteru i chłodząc sulfonuje 46 częściami wagowymi kwasu chlorosulfonowego. Po zobojętnieniu otrzymuje się bezbarwną sól sodową produktu sulfonowania, którego roztwory w wodzie (o twardości = 12°) są klarowne i doskonale pienią się i zwilżają.

Przykład II. Przez uwodornianie katalityczne *n* - undecylo - *o* - krezylketonu w warunkach opisanych w przykładzie I otrzymuje się bezbarwną masę krystaliczną o punkcie topnienia 55°C i punkcie wrzenia 215 — 220°C pod ciśnieniem 12 mm słupa rtęci. Z tego produktu uwodorniania otrzymuje się przez sulfonowanie i przeróbkę według przykładu I sól sodową produktu sulfonowania w postaci bezbarwnego proszku, którego wodne roztwory doskonale pienią się i zwilżają.

W podobny sposób można stosować jako produkt wyjściowy mieszaninę *n*-nonylo - ortokrezylo - ketonu, *n* - undecylo - ortokrezyloketonu, *n* - tridecylo - ortokrezylo - ketonu i *n* - pentadecylo - ortokrezyloketonu, którą otrzymuje się znany sposóbem z kwasów tłuszczowych, otrzymywanych z oleju kokosowego, czyli z mieszaniny kwasów laurynowego, mirystynowego, kaprylowego, palmitynowego, kaprynowego i t. d., oraz krezoli.

Przykład III. Produkt, otrzymany przez kondensację mieszaniny alkoholi tłuszczowych, zawierających przeważnie 6, 8 i 10 atomów węgla w cząsteczce z technicznym ortokrezołem i składający się z mieszaniny (izo) - alkylo - krezoli, uwodornia się pod ciśnieniem 50 — 200 atm wodorem w obecności katalizatora mieszanego zawierającego nikiel. Wystarczy do tego celu mniej niż 10% katalizatora li-

cząc na mieszaninę alkylo-krezoli. Następnie produkt uwodorniania poddaje się sulfonowaniu, przy czym jako środek sulfonujący stosuje się produkt otrzymany działaniem 8 części wagowych bezwodnej pirydyny w temperaturze —10 do +50°C na 6,5 części wagowych kwasu chlorosulfonowego. Sulfonowanie produktu uwodorniania przeprowadza się w temperaturze 40 — 50°C; pod koniec reakcji podnosi się temperaturę do 60°C. Produkt sulfonowania zobojętnia się rozcieńczonym ługiem sodowym i na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem uwalnia się od pirydyny. Roztwór wodny tego produktu wysusza się przez rozpylanie i proszkuje. Otrzymany produkt nadaje się doskonale jako namiastka mydła.

Sulfonowanie można skutecznie za pomocą różnych innych znanych środków sulfonujących.

Zamiast wymienionych alkoholi można stosować również ich homologiczne alkohole tłuszczowe oraz wyższe alkohole syntetyczne, które otrzymuje się np. przy syntezie metanolu, w celu kondensacji z krezolami, służącymi do wytwarzania materiału wyjściowego.

Przykład IV. 485 części wagowych olefin, które otrzymano przez odszczepienie znany sposóbem wody z mieszaniny alkoholi tłuszczowych zawierających w cząsteczce 6, 8 i 12 atomów węgla, kondensuje się z 1300 części wagowych technicznego *o*-krezolu w obecności wodnego roztworu kwasu nadchlorowego. Oczyszczony produkt reakcji poddaje się destylacji frakcjonowanej; wyżej wrzące składniki zawierają utworzone alkylokrezole. Powyższą frakcję uwodornia się w temperaturze 200 — 220°C i pod ciśnieniem 40 — 50 atm w obecności katalizatora mieszanego, zawierającego nikiel. Produkt uwodorniania zawiera przeważnie uwodornione monoalkylo-krezole. Można go ewentualnie oczyścić przez destylację. Następnie

sulfonowanie przeprowadza się np. w roztworze eteru za pomocą kwasu chlorosulfonowego w temperaturze -10 do -5°C . Otrzymany produkt zobojętnia się za pomocą rozcieńczonego ługu sodowego. Jako produkt końcowy otrzymuje się mieszaninę soli sodowych produktów sulfonowania uwodornionych alkiłowanych technicznych o-krezoli w postaci białego proszku. Otrzymany produkt rozpuszcza się klarownie w wodzie, pieni się i dobrze zwilża.

Zamiast wymienionych olefin można również stosować olefiny z homologicznych alkoholi tłuszczowych lub syntetycznych wyższych alkoholi, otrzymanych np. przy syntezie metanolu, w celu kondensacji z krezolami, służącymi do wyrobu materiałów wyjściowych.

Przykład V. Przez kondensację technicznego ortokrezolu z alkoholami naftenowymi (otrzymanymi przez redukcję pod ciśnieniem kwasów naftenowych) otrzymuje się mieszaninę naftenylo-krezoli.

100 części wagowych produktu kondensacji uwodornia się z łatwością w obecności 50 części wagowych katalizatora uwodorniającego za pomocą wodoru pod ciśnieniem 40 atm w temperaturze $180 - 190^{\circ}\text{C}$ i otrzymuje się mieszaninę naftenylo-metylocykloheksanoli. Zamiast uwodorniania katalitycznego można wytwarzać naftenylo-metylocykloheksanole za pomocą potasowców i alkoholi.

Produkt uwodornienia, oddzielony od katalizatora, sulfonuje się, następnie zobojętnia, po czym otrzymuje się środek kapilarnie czynny, rozpuszczalny klarownie w wodzie. Sulfonowanie można przeprowadzić w sposób opisany w przykładzie IV.

Przykład VI. Przez kondensację 170 części wagowych dodecenu i 108 części wagowych ortokrezolu w obecności fluoru boru otrzymuje się produkt kondensacji, który uwodornia się wodorem w obecności 5% aktywnego katalizatora niklo-

wego w temperaturze $180 - 200^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem 50 atm. Produkt uwodorniania, składający się głównie z *p*-izododecylo-o-metylo-cykloheksanolu, oddziela się od katalizatora i wprowadza do mieszaniny sulfonującej, wytworzonej z 200 części wagowych pirydyny (bezwodnej) i 135 części kwasu chlorosulfonowego, w temperaturze $40 - 50^{\circ}\text{C}$.

Po skończonym dodawaniu składników mieszaninę reakcyjną mieszając ogrzewa się przez pewien czas do 60°C i przeprowadza produkt sulfonowania za pomocą obliczonej ilości wodnego roztworu wodorotlenku sodu (33% Na OH) w sól sodową.

Po oddzieleniu wydzielonej pirydyny produkt reakcji suszy się; ma on postać bezbarwnego proszku, którego wodne roztwory wykazują silne działanie zwilżające i pieniące.

Przykład VII. Przez kondensację 900 części wagowych parakrezolu z 180 częściami wagowymi syntetycznej benzyny o końcowym punkcie wrzenia około 220°C , zawierającej 33% węglowodorów olefinowych, otrzymuje się w obecności 40 części wagowych technicznego kwasu nadchlorowego (40% HClO_4) po oddzieleniu węglowodorów parafinowych mieszaninę homologów parakrezoli alkiłowanych.

1200 części wagowych tego produktu kondensacji uwodornia się za pomocą wodoru pod ciśnieniem 40 atm i $180 - 190^{\circ}\text{C}$ w obecności 80 części wagowych katalizatora uwodorniającego zawierającego nikiel i po skończonym uwodornianiu oddziela się od katalizatora.

1180 części wagowych tak otrzymanej mieszaniny alkiłowanych 4-metylocykloheksanoli wprowadza się do produktu reakcji, otrzymanego z 1530 części wagowych świeżo destylowanej dwumetylo-aniliny oraz z 675 części wagowych kwasu chlorosulfonowego drogą przemiany, i po skończonym dodawaniu homogenizuje się mieszając dokładnie przez pewien czas w

temperaturze 60 — 65°C. Po zhomogenizowaniu, czyli ukończonym sulfonowaniu, i dodaniu lodu wprowadza się 1360 części wagowych wodnego roztworu wodorotlenku sodu i oddziela wydzieloną dwumetylo-anilinę. Pozostałość można ewentualnie po dodaniu soli nieorganicznych albo organicznych wysuszyć, najlepiej przez rozpylanie.

Przykład VIII. Mieszaninę homologicznych izoalkylometakrezoli, otrzymaną przez kondensację benzyny syntetycznej jak opisano w przykładzie VII, oraz metakrezolu uwodornia się pod ciśnieniem 40 — 50 atm wodoru i w temperaturze 160 — 200°C w obecności katalizatora z metalu szlachetnego, osadzonego na ziemi okrzemkowej, a następnie oddziela się produkt uwodorniania od katalizatora przez sączenie.

2280 części wagowych produktu uwodorniania wprowadza się do mieszaniny, otrzymanej przez powolne wprowadzanie 1520 części wagowych kwasu chlorosulfonowego (chłodząc i mieszając) do 5800 części *N*-metylo - o - toluidyny. Po skończonej przemianie przeprowadza się produkt sulfonowania za pomocą obliczonej ilości wodnego roztworu ługu sodowego (36,12% NaOH) w sól sodową i oddziela wydzieloną *N*-metylo - o - toluidynę. Tak otrzymaną sól sodową produktu sulfonowania suszy się.

Przykład IX. Syntetyczną benzynę, zawierającą 29% węglowodorów olefinowych i posiadającą górną granicę temperatury wrzenia = 210°C, kondensuje się w obecności kwasu borofluorowodorowego (HBF_4) z krezolem (mieszaniną zawierającą około 50 części wagowych ortokrezolu, 25 części wagowych meta i 25 części wagowych parakrezolu). 1100 części wagowych tak otrzymanej mieszaniny homologicznych izomerów izoalkylo-krezoli, uwodornia się w obecności 100 części wagowych katalizatora (otrzymanego według

Adkina) wodorem w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem 80 atm. Produkt uwodorniania oddziela się od katalizatora za pomocą filtru prasowego i przeprowadza, jak opisano w przykładzie VI, w mieszaninę soli sodowych kwaśnych estrów kwasu siarkowego.

Przykład X. Przez kondensację ksylenolu, użytego w nadmiarze, z mieszaniną węglowodorów, zawierającą olefiny o punkcie wrzenia 60 — 220°C pod ciśnieniem 760 mm słupa rtęci, otrzymuje się w obecności 1%-owego wodnego roztworu kwasu nadchlorowego (60% HClO_4) mieszaninę homologicznych izoalkyloksylenoli, którą uwodornia się w temperaturze 200 — 220°C pod ciśnieniem 120 atm w obecności 10% (wagowych) katalizatora miedziowego. Produkt uwodorniania oddziela się od katalizatora za pomocą wirówki.

230 części wagowych produktu uwodorniania, ewentualnie przed tym destylowanego, wprowadza się do produktu addycyjnego, składającego się z 200 części wagowych suchej mieszaniny zasad pirydynowych i 135 części wagowych kwasu chlorosulfonowego, i następnie ogrzewa się w ciągu pewnego czasu do temperatury 60 — 65°C.

Po skończonej przemianie zadaje się produkt reakcji obliczoną ilością wodnego roztworu ługu potasowego i oddziela wydzieloną mieszaninę zasad pirydynowych. Susząc przez rozpylanie przeprowadza się wytworzoną sól potasową w postać stałą.

Przykład XI. 154 części wagowe α -naftolu, 325 części wagowych syntetycznej benzyny, jak w przykładzie VII o zawartości 33% olefin, oraz 5 części wagowych kwasu nadchlorowego (technicznego, 50%-owego HClO_4) miesza się w temperaturze 70 — 80°C i poddaje mieszając silnie reakcji w temperaturze 90 — 100°C. Z mieszaniny reakcyjnej wydziela się za pomocą destylacji frakcjonowanej utworzoną

mieszaninę alkylowanych α -naftoli i podaje ją działaniu wodoru pod ciśnieniem 100 — 150 atm w temperaturze 200 — 210°C oraz w obecności 10% (wagowych) aktywnego katalizatora uwodorniającego.

260 części wagowych produktu uwodorniania, oddzielonego od katalizatora, dodaje się powoli mieszając do mieszaniny, składającej się z 200 części wagowych eteru dwubutyłowego i 135 części wagowych kwasu chlorosulfonowego, w temperaturze —10 do —5°C i po dodaniu miesza w dalszym ciągu przez pewien czas w temperaturze —5 do +10°C.

Po skończonej przemianie masę reakcyjną dobrze chłodząc zobojętnia się za pomocą mieszaniny wodnego roztworu wodorotlenku sodu (25%-owego NaOH) i rozdrobnionego lodu. Roztwór wodny, oddzielony od dwubutyloeteru, suszy się, np. przez rozpylanie, i otrzymuje w ten sposób sól sodową w postaci suchego sypkiego produktu. Suszenie przez rozpylanie można uskutecznić również po dodaniu soli nieorganicznych lub organicznych, jak siarczanu sodu, pyrofosforanu czterosodowego, metafosforanu potasowca, polifosforanu potasowca, naftaleno-sulfonianu sodu, tetrahydronaftaleno-sulfonianu sodu, benzeno-sulfonianu sodu i t. d.

W podobny sposób można stosować do kondensacji β -naftol albo oksydwufenyl i przerabiać w odpowiedni sposób produkty kondensacji.

Przykład XII. Destylat oleju skalnego, krakowany według sposobu Dubbsa, wrzący w granicach 70 — 200°C pod ciśnieniem 760 mm słupa rtęci i zawierający 40% węglowodorów olefinowych, kondensuje się z technicznym ortokrezolem użytym w nadmiarze. Nieprzemieniony krezol i węglowodory parafinowe oddziela się przez frakcjonowaną destylację od powstałych produktów kondensacji.

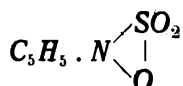
1100 części wagowych otrzymanego produktu kondensacji uwodornia się w o-

becności 100 części wagowych aktywnego katalizatora uwodorniającego w temperaturze 200 — 220°C i pod ciśnieniem 100 atm za pomocą wodoru. 100 części wagowych produktu uwodorniania, odsączonego od katalizatora, dodaje się mieszając i chłodząc w temperaturze 40 — 50°C do produktu addycyjnego (anhydropirydyny względnie kwasu sulfonowego pikoliny), otrzymanego przez wprowadzenie 440 części wagowych bezwodnika kwasu siarkowego do 900 części wagowych suchej mieszaniny technicznej zasad pirydynowych. W celu doprowadzenia przemiany do końca miesza się masę reakcyjną jeszcze przez pewien czas w temperaturze 60 — 65°C. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się mieszając i (najlepiej) chłodząc obliczoną ilość wodnego roztworu wodorotlenku sodu (33 — 35% NaOH), oddziela wydzieloną mieszaninę zasad pirydynowych i produkt przemiany, ewentualnie po dodaniu innych soli organicznych lub nieorganicznych, suszy się przez rozpylanie.

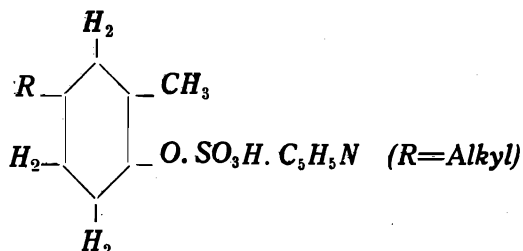
Przykład XIII. Przez krakowanie oleju skalnego (według zmodyfikowanego sposobu Gyro) otrzymuje się destylaty bogate w olefiny. Frakcję, wrzącą w temperaturze 80 — 210°C pod ciśnieniem 760 mm słupa rtęci, zawierającą około 70% węglowodorów olefinowych, kondensuje się z technicznym ortokrezolem działając katalitycznie wodnym roztworem kwasu nadchlorowego w temperaturze podwyższonej i otrzymany produkt kondensacji wydziela się za pomocą destylacji frakcjonowanej. Otrzymany produkt stanowi zasadniczo mieszaninę izoalkylowanych krezoli.

1150 części wagowych produktu kondensacji uwodornia się, ewentualnie po uprzednim oczyszczeniu przez destylację, w obecności 100 części wagowych katalizatora uwodorniającego wodorem w temperaturze 210 — 220°C i pod ciśnieniem zwiększonym w autoklawie z miesza-

po czym oddziela się produkt uwodorniania od katalizatora na filtrze prasowym. Przez przemianę 600 części wagowych destylowanej suchej mieszaniny zasad pirydynowych z 1200 części wagowych drobnosproszkowanego pirosiarczynu potasu otrzymuje się chłodząc mieszaninę składającą się z siarczynu potasu, kwasu anhidropirydino-sulfonowego o wzorze



i pirydyny. Do tej mieszaniny wprowadza się 1200 części wagowych produktu uwodorniania otrzymanego w sposób wyżej opisany i w celu doprowadzenia przemiany do końca homogenizuje mieszając przez pewien czas w podwyższonej temperaturze. Po dodaniu obliczonej ilości wodnego roztworu węglanu potasu albo KOH zmienia się związek pirydynowy produktu sulfonowania o wzorze:



w sól potasową i po oddzieleniu wydzielonej mieszaniny zasad pirydynowych wodny roztwór soli potasowej razem z siarczanem potasu wysusza się przez rozpylanie przeprowadzając go w ten sposób w stan stały.

Przykład XIV. Przez kondensację oleju gazowego, otrzymanego przez krakowanie, wrzącego w granicach 205 — 300°C pod ciśnieniem 760 mm słupa rtęci i zawierającego 70% nienasyconych węglowodorów, z technicznym ortokrezolem, użytym w nadmiarze, otrzymuje się mieszaninę izoalkylo- wanych krezoli, którą można uwodornić wodorem w 200°C i pod ciśnieniem zwiększonym w obecności 10% (wagowych) katali-

zatora uwodorniającego. W celu przemiany w sulfonian wprowadza się 300 części wagowych produktu uwodorniania, oddzielnego od katalizatora, do mieszaniny reakcyjnej, otrzymanej przez przemianę 200 części wagowych suchej pirydyny z 135 częściami wagowymi kwasu chlorosulfonowego i miesza, aż do ukończenia sulfonowania, przez pewien czas w temperaturze podwyższonej. Przez wprowadzenie masy tej do obliczonej ilości wodnego roztworu wodorotlenku sodu, najlepiej z dodatkiem lodu, uskutecznia się przemianę soli pirydyny na sole sodowe. Mieszanina reakcyjna rozdziela się po krótkim staniu na dwie warstwy. Dolną warstwę składającą się z wodnego roztworu nieorganicznych soli oddziela się, a z górnej warstwy wydziela pirydynę przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość podestylacyjną przeprowadza się ewentualnie z dodatkiem organicznych lub nieorganicznych soli w stały produkt przez suszenie przy zastosowaniu rozpylania.

Przykład XV. 1300 części wagowych mieszaniny chlorowanych węglowodorów parafinowych, destylujących bez rozkładu w temperaturze 60 — 100°C pod ciśnieniem 12 mm słupa rtęci, kondensuje się z 2500 części wagowych technicznego ortokrezolu w temperaturze podwyższonej działając odpowiednim środkiem kondensującym, a z mieszaniny reakcyjnej wyodrębnia się produkt kondensacji, który stanowi zasadniczo mieszanina monoizolalkylo - krezoli. 1000 części wagowych tego produktu kondensacji uwodornia się w temperaturze 180 — 200°C pod ciśnieniem 50 atm wodoru w obecności 100 części wagowych katalizatora miedziowo-niklowego, osadzonego na pumeksie, i po ukończonym uwodornianiu oddziela się od katalizatora. Produkt uwodorniania oczyszcza się przez destylację, po czym według przykładu XII przeprowadza się go w rozpuszczalny w wodzie produkt sulfonowania.

Przykład XVI. Przez kondensację fenolu z mieszaniną węglowodorów alifatycznych, bogatych w olefiny, otrzymuje się mieszaninę alkiłowanych fenoli o średnim ciężarze cząsteczkowym = 210. 210 części wagowych produktu kondensacji uwodornia się wodorem pod ciśnieniem 30 — 40 atm i w temperaturze 160 — 180°C w obecności 10 części wagowych katalizatora uwodorniającego i otrzymaną przy tym mieszaninę izoalkylocykloheksanoli przeprowadza się przez ogrzewanie z bezwodnym chlorem cynku i następnie przez destylację w mieszaninę cykloheksenów podstawionych alkylami.

200 części wagowych alkiłowanych cykloheksenów poddaje się działaniu 120 części wagowych kwasu tioglikolowego ewentualnie z dodatkiem rozpuszczalnika, jak eteru, butyloeteru, chlorku etylenu i podobnych związków, w nieznacznie podwyższonej temperaturze. Po oddzieleniu nadmiaru kwasu tioglikolowego i ewentualnie rozpuszczalnika przez destylację zubożeniu się mieszaninę kwasów izoalkylocykloheksylotioglikolowych, znajdującą się w pozostałości poddestylacyjnej, za pomocą wodnego roztworu sody i przeprowadza się w postać stałą susząc przez rozpylanie z dodatkiem sody kalcynowanej i pirofosforanu czterosodowego.

Przykład XVII. 1,3 części wagowych chlorku alkiłowego, otrzymanego przez wprowadzenie chloru do mieszaniny węglowodorów o punkcie wrzenia 60 — 100°C pod ciśnieniem 12 mm słupa rtęci, wolnej od olefin (głównie C_9H_{20} — $C_{13}H_{28}$), i zawierającego 23,5% chloru wprowadza się w temperaturze 140°C mieszając do 2,5 części wagowych technicznego ortokrezolu i 0,04 części wagowych cynku granulowanego. Po dłuższym ogrzewaniu w temperaturze 150 — 170°C produkt reakcji destyluje się i otrzymuje po oddzieleniu przedgonu, składającego się z krezolu i węglowodorów, mieszaninę alkiłokrezoli.

Alkiłokrezole uwodornia się w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem 180 atm wodorem w obecności 10% katalizatora niklowego.

275 części wagowych mieszaniny metyloalkylocykloheksanoli wprowadza się w temperaturze 15 — 30°C do kwasu pirydynochlorosulfonowego, otrzymanego przez zmieszanie 200 części wagowych pirydyny i 135 części wagowych kwasu chlorosulfonowego w temperaturze 0 — 20°C, i miesza gęstą masę reakcyjną przez pewien czas w temperaturze 35 — 45°C. Po zubożeniu ługiem sodowym i przeróbce otrzymuje się sulfonian w postaci białego proszku. Wodne roztwory tego produktu pienią się doskonale i posiadają bardzo dobrą właściwość zwilżania.

Przykład XVIII. Przez odszczepienie wody od mieszaniny uwodornionych homologicznych metakrezoli alkiłowanych, otrzymanej według przykładu VIII, wytwarza się mieszaninę izoalkylometylocykloheksenów. Do mieszaniny składającej się z 32 części wagowych lodowatego kwasu octowego i 12 części wagowych jednowodzianu kwasu siarkowego wkrapla się dobrze mieszając w temperaturze —10 — 20°C 19 części wagowych mieszaniny izoalkylometylocykloheksenów. Stosowaną mieszaninę izoalkylometylocykloheksenów otrzymuje się przez odszczepianie wody z mieszaniny uwodornionych, homologicznych, alkiłowanych metakrezoli, otrzymywanych według przykładu VIII. Po skończonym dodawaniu wspomnianej mieszaniny wprowadza się jeszcze 38 części wagowych lodowatego kwasu octowego. Mieszaninę reakcyjną miesza się tak długo aż pobrana próbka rozpuści się klarownie w wodzie. Mieszaninę tę wylewa się następnie na małą ilość lodu i zubożeniu wodnym roztworem ługu sodowego. Po przeróbce otrzymuje się sól sodową produktu sulfonowania w postaci jasnego proszku łatwo rozpuszczalnego w wodzie.

Wodne roztwory tego produktu pienią się i czyszcza dobrze; są odporne na czynniki, nadające twardość wodzie, a ponadto na kwasy i zasady.

Przykład XIX. 220 części wagowych mieszaniny izoalkylometylocykloheksanoli, otrzymanej według przykładu IX, przeprowadza się za pomocą sodu metalicznego lub wodorotlenku sodu w znany sposób w mieszaninę soli sodowych. Otrzymaną mieszaninę alkoholanów sodu przemienia się w nieobecności wody za pomocą nadmiaru soli sodowej kwasu chlorooctowego. Po skończonej przemianie i oddzieleniu chlorku sodu i soli sodowej kwasu chlorooctowego, która nie uległa przemianie, otrzymuje się mieszaninę soli sodowych kwasów izoalkylometylocykloheksylo-oksyoctowych w postaci jasnego proszku, posiadającego właściwości mydeł.

Zamiast soli sodowych kwasu chlorooctowego można w podobny sposób stosować sole sodowe innych kwasów, bromoetanosulfonowego i t. d.

Przykład XX. Przez kondensację mieszaniny olefin, otrzymanej znany sposób przez polimeryzację olefinowych gazów krakowych lub koksowniczych, z krezolem otrzymuje się produkt reakcji składający się z izoalkylokrezoli.

100 części wagowych tego produktu kondensacji uwodornia się w temperaturze 180 — 200°C i pod ciśnieniem 40 atm wodoru w obecności 80 części wagowych katalizatora uwodorniającego. Otrzymaną przy tym mieszaninę izoalkylo-metylocykloheksanoli oddziela się od katalizatorów i przez odszczepienie wody znanymi sposobami przeprowadza w mieszaninę izoalkylometylocykloheksenów.

Do 250 części wagowych eteru wprowadza się 130 części wagowych kwasu chlorosulfonowego i chłodząc dodaje powoli 190 części wagowych wyżej wymienionej mieszaniny izoalkylometylocykloheksenów, po czym miesza, aż do ukończenia reakcji, w

powoli wzrastającej temperaturze. Po zobojętnieniu produktu sulfonowania sodą otrzymuje się w postaci białego proszku mieszaninę soli sodowych produktu sulfonowania.

Przykład XXI. 4,5 części wagowych chlorku alkylowego, otrzymanego przez wprowadzanie chloru do mieszaniny węglowodorów, zawierającej tylko nieznaczne ilości olefin o punkcie wrzenia 90 — 240°C pod ciśnieniem 760 mm słupa rtęci (głównie C_7H_{16} — $C_{14}H_{30}$), o zawartości chloru = 17,8% wprowadza się w temperaturze 135°C mieszając do 7,5 części wagowych technicznego ortokrezolu i 0,1 części wagowych cynku granulowanego. Po dłuższym ogrzewaniu do 150 — 170°C destyluje się produkt reakcji i otrzymuje po oddzieleniu przedgonu, składającego się z krezolu i węglowodorów, mieszaninę alkylókrezoli.

Alkylókrezole uwodornia się wodorem w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem 180 atm w obecności 10% katalizatora niklowego, dzięki czemu otrzymuje się odpowiednie alkylometylocykloheksanole.

254 części wagowych mieszaniny metyloalkylometylocykloheksanolów wprowadza się mieszając w temperaturze 15 — 30°C do kwasu pirydynochlorosulfonowego, otrzymanego przez mieszanie 185 części wagowych pirydyny i 125 części wagowych kwasu chlorosulfonowego w temperaturze 0 — 20°C, i miesza gęstą masę reakcyjną przez pewien czas w temperaturze 30 — 45°C.

Po zobojętnieniu ługiem sodowym otrzymuje się w postaci białego proszku mieszaninę soli sodowych produktu sulfonowania. Wodne roztwory tego produktu pienią się doskonale i posiadają doskonałą zdolność zwilżania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania środków do zwilżania, czyszczenia, emulgowania i rozpraszania, znamienny tym, że związki o

wzorze ogólnym $R \cdot Ar \cdot OH$, w którym litera R oznacza resztę, zawierającą co najmniej 3 atomy węgla w cząsteczce, a litery Ar — resztę aromatyczną, poddaje się uwodornianiu i do produktów uwodorniania wprowadza się grupy, nadające związkowi tym rozpuszczalność w wodzie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako materiały wyjściowe stosuje się związki o wzorze ogólnym $R \cdot Ar \cdot OH$, otrzymane przez kondensację aromatycznych oksydwiazków względnie ich pochodnych z mieszaninami węglowodorów syntetycznych, zawierających olefiny i otrzymanych z tlenku węgla i wodoru, ewentualnie po frakcjonowaniu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się związki o wzorze ogólnym $R \cdot Ar \cdot OH$, które otrzymano przez kondensację aromatycznych oksydwiazków względnie ich pochodnych z mieszaninami, zawierającymi olefiny i otrzymanymi przez rozkład przy ogrzewaniu dwiazków organicznych, najlepiej mieszanin zawierają-

cych wyższe węglowodory, ewentualnie po frakcjonowaniu.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że produkty kondensacji, otrzymane z aromatycznych oksydwiazków lub ich pochodnych i dwiazków alifatycznych lub cykloalifatycznych, zawierających co najmniej atom chlorowca oraz 6 lub większą liczbę atomów węgla w cząsteczce, poddaje się uwodornianiu.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako związki o wzorze ogólnym $R \cdot Ar \cdot OH$ stosuje się ketony, otrzymane działaniem kwasów karbonowych lub ich pochodnych na związki oksyarylowe.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że produkty uwodornienia traktuje się dwiazkami sulfonującymi i otrzymane produkty sulfonowania zobojętnia się.

Henkel & Cie., G. m. b. H.

Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.