

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29506.

Kl. 12 p, 1/01.

MKP cojd 33/36

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Wuppertal-Elberfeld.

**Sposób wytwarzania środków uszlachetniających do futer,
włosa i wszelkiego rodzaju wyrobów włókienniczych.**

Zgłoszono 17 stycznia 1938 r.

Udzielono 8 stycznia 1941 r.

Pierwszeństwo: 28 stycznia 1937 r. dla zastrz. 1; 30 stycznia 1937 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

Jest rzeczą znaną, iż z chlorków wyższych alkoholi tłuszczowych, jak alkoholu laurylowego, oraz organicznych zasad azotowych, jak pirydyny, wytwarza się substancje rozpuszczalne w wodzie, które stosuje się do różnych celów, a zwłaszcza w przemyśle włókienniczym jako środki zwilżające, pieniące, piorące i emulgujące. Lecz według dotychczas znanych sposobów przemienia się w jednochlorki alkylowe i ich odpowiednie produkty kondensacji z organicznymi zasadami azotowymi przeważnie określone alkohole tłuszczowe, znajdujące się w rozporządzeniu tylko w organicznym zakresie. Na przykład, alkohol cetylowy, znajdujący się w przyrodzie jako ester i otrzymywany z

olbrotu, służy jako produkt wyjściowy do wytwarzania chlorku cetylowego.

W większości przypadków dotychczas stosowano jako produkt wyjściowy oleje i tłuszcze występujące w przyrodzie i najpierw otrzymywano przez zmydlenie kwasy tłuszczowe, które następnie, ewentualnie nawet poprzez estry, pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze zredukowano na alkohole, które służyły jako materiał wyjściowy do wytwarzania odpowiednich chlorowcoalkylów.

Obecnie stwierdzono, że można otrzymywać bardzo dobre środki uszlachetniające o powyżej wskazanych właściwościach z ropy naftowej, surowej lub oczyszczonej, zwłaszcza z nafty oświetle-

niowej, oraz że nie ma konieczności otrzymywania czystych jednochloroków alkylo-owych w celu zastosowania ich do wspomnianej reakcji. Jak stwierdzono, można postępować tak, iż ropę naftową względnie naftę chloruje się w stopniu ograniczonym, aż do wytworzenia związku jednochlorotłuszczowego, przy czym otrzymane produkty chlorowe mogą być do pewnego stopnia również zanieczyszczone dwuchlorkami, i następnie te produkty chlorowania poddaje się kondensacji z organicznymi heterocyklicznymi zasadami azotowymi, jak pirydyną, chinoliną, izochinoliną itd. Przy tym stwierdzono, że materiały znajdujące się w ropie naftowej oraz w nafcie w większej lub mniejszej ilości, które towarzyszą zwykle węglowodoram parafinowym, jak np. związki aromatyczne rozmaitego rodzaju, ani nie szkodzą przeprowadzaniu chlorowania przez wytwarzanie niepożądanych mas żywicowatych, ani nie wywierają dużego wpływu na dobroć lub przydatność produktów kondensacji. Zwłaszcza korzystnym materiałem wyjściowym okazała się nafta, ponieważ zawiera ona węglowodory parafinowe o średnim i większym ciężarze cząsteczkowym, prze-ważnie o 10 — 14 atomach węgla w cząsteczce. Ropa naftowa, a zwłaszcza nafta, zawiera oprócz tego węglowodory parafinowe, jak na przykład undekan ($C_{11}H_{24}$), tridekan ($C_{13}H_{28}$), pentadekan ($C_{15}H_{32}$) itd., których pochodne wogóle nie otrzymują się z tłuszczów naturalnych, a wytworzone syntetycznie są bardzo kosztowne.

Chlorowanie ropy naftowej, a zwłaszcza nafty, i wytwarzanie z tych chlorowanych materiałów produktów kondensacji z organicznymi zasadami azotowymi, zwłaszcza w celu wytwarzania uszlachetniających lub pomocniczych środków włókienniczych, nie budziło zainteresowania wskutek tego, że w literaturze chlorowco-

waniem tego rodzaju substancji szeregu parafinowego interesowano się tylko teoretycznie i ustalono, że przy chlorowcowaniu, a zwłaszcza chlorowaniu, określonych ciał szeregu parafinowego otrzymuje się nie tylko chlorki wyższe, lecz również dwuchlorki i chlorki pośrednie, oraz że proces chlorowania nie może być prowadzony tak, aby tworzyły się z pewnością tylko jednochlorki. Według wynalazku okazuje się jednak, że z jednej strony chlorowanie można przeprowadzać bardzo dobrze w ten sposób, iż otrzymuje się prawie wyłącznie jednochlorki, a z drugiej strony, że tworzenie się również dwuchloroków i chloroków pośrednich nie szkodzi osiągnięciu zamierzonego celu, a mianowicie wytwarzaniu i stosowaniu żądanych produktów kondensacji z organicznymi zasadami azotowymi. Otrzymywane produkty kondensacji są bardzo rozpuszczalne w wodzie i mogą być zastosowane w rozmaity sposób. Tak nadają się one do traktowania skórek futrzanych i włosów zwierzęcego po umyciu i zupełnym odbieleniu, aby nadać im dawną giętkość i dawny połysk. W podobny sposób można produkty te stosować również do traktowania wełny. Działanie zmiękczające, natłuszczające i nadające ślizkość ujawnia się również według wynalazku przy traktowaniu za pomocą produktów tych wszystkich wyrobów włókienniczych oraz wyrobów celulozowych, jak jedwabiu sztucznym i wełnie błonnikowej. Okazuje się również, że produkty te mogą być z korzyścią stosowane przy wytwarzaniu sztucznych włókien, nie tylko w roztworze przędzalniczym, lecz również i w kąpeli przędzalniczej.

Otrzymywane produkty są również środkami zwilżającymi i mogą być używane jako środki dodatkowe do kąpeli farbiarskiej albo przy myciu i oczyszczaniu rozcieńczonym kwasem siarkowym, zwłaszcza wełny, lub przy wszelkiego ro-

dzaju przesycaniu wyrobów włókienniczych. Jako materiały wykazujące się kationem aktywnym nadają się one w odpowiednich warunkach jako środki rozpraszające przy traktowaniu ciał naładowanych dodatnio lub też jako środek wytwarzający kłaczkę przy cząstkach naładowanych ujemnie i wielu innych. Przytanieści stosowanych materiałów wyjściowych: ropy naftowej (nafty) oraz chloru i organicznych zasad azotowych, jak zasad pirydynowych, można otrzymywać tanim kosztem cenne materiały o wielostronnym zastosowaniu.

Otrzymywane produkty obok rozpuszczalności w wodzie wykazują jeszcze tę właściwość, że nie rozkładają się pod działaniem kwasów, jak kwasu siarkowego, oraz ługu, jak ługu sodowego. Również z solami wapnia, jak chlorkiem wapnia, nie dają osadu; są również odporne na działanie soli magnezu, jak soli gorzkiej.

Zasadniczo można stosować wszystkie frakcje ropy naftowej jako materiał wyjściowy do wytwarzania opisanych produktów. Okazało się jednak, że najkorzystniej jest stosować frakcje, jak np. naftę lub wyżej wrzący olej parafinowy, które posiadają węglowodory łańcuchowe z 8 lub większą liczbą atomów węgla w cząsteczce. Naftę lub olej parafinowy można za pomocą destylacji frakcyjnej rozdzielić na poszczególne frakcje wrzące w wąszych granicach i te poszczególne frakcje można stosować jako materiał wyjściowy do wytwarzania powyżej opisanych produktów.

Przykład I. W celu chlorowania nafty o punkcie wrzenia 160 — 280°C, w ilości 10 l, czyli około 7,8 kg, ewentualnie ochładzając, najkorzystniej do temperatury poniżej 40°C, traktuje się chlorem, aż nastąpi przyrost wagi o 2 kg. Reakcję, która przebiega w ciemności powoli, można przyspieszyć przez doprowadzenie przyciemnionego światła słonecznego lub

rozproszonego światła dziennego, ewentualnie również przez oświetlenie sztuczne. Otrzymane żółtawe oleiste produkty chlorowania w ilości 9,8 kg przemycwa się dwukrotnie najpierw wodą, a następnie 1%-owym roztworem sody. Przy drugim traktowaniu sodą zaleca się dodawanie do sody 0,5% $NaOH$. Następnie otrzymane produkty przemycwa się wodą i po oddzieleniu od wody płuczającej suszy za pomocą chlorku wapnia.

1 kg tego produktu chlorowania miesza się z 500 g pirydyny i ogrzewa tę mieszaninę w autoklawie w temperaturze 150 — 180°C w ciągu 8 godzin. Następnie z mieszaniny reakcyjnej wydziela się stałe produkty kondensacji i uwalnia od nie związanej jeszcze pirydyny i innych lotnych zanieczyszczeń za pomocą destylacji z parą wodną. Gotowy produkt rozpuszcza się w wodzie i kwasach.

Zamiast pirydyny oczyszczonej można również stosować zwykłe handlowe zasady pirydynowe.

Przykład II. 1 kg produktu chlorowania nafty, otrzymanego według przykładu I, miesza się z 700 g chinoliny lub izochinoliny i ogrzewa w ciągu 8 godzin pod chłodnicą zwrotną, aż do słabego wrzenia. Następnie stałe produkty kondensacji oddziela się od składników ciekłych, jak w przykładzie I, i oczyszcza od chinoliny względnie izochinoliny przez destylację z parą wodną.

Za pomocą dalszych badań stwierdzono, że można otrzymać pożyteczne produkty kondensacji, jeżeli zamiast aromatycznych heterocyklicznych zasad azotowych zastosuje się aminy aromatyczne izocykliczne, jak np. anilinę lub naftyloaminę.

W ogóle okazało się, że zwłaszcza aminy, których grupa aminowa zachowała właściwości typowo zasadowe, względnie aminy, w których wodory, połączone z azotem, nie są zastąpione innym rodnikiem.

kiem, nadają się w tym przypadku do kondensacji. Następnie okazało się, że aminy izocykliczne, zawierające pierścienie uwodornione, np. cykloheksyloamina, wykazują mniejszą skłonność do kondensacji z produktami chlorowania ropy naftowej, niż aminy izocykliczne, stanowiące pochodne szeregu benzenowego, naftalenowego lub homologicznego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania środków uszlachetniających do futer, włosia i wszelkiego rodzaju wyrobów włókienniczych, znamieny tym, że produkty chlo-

rowania surowej lub oczyszczonej ropy naftowej, zwłaszcza oleju świetlnego, korzystnie jednochlorki węglowodorów parafinowych, kondensuje się z organicznymi heterocyklicznymi zasadami azotowymi, jak pirydyną, chinoliną itd.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że zamiast organicznych heterocyklicznych zasad azotowych stosuje się aminy izocykliczne, jak anilinę, naftyloaminę i aminy podobne.

Vereinigte
Glanzstoff - Fabriken A. - G.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.