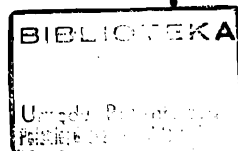


URZĄD PATENTOWY



607c 139/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26487.

Kl. 12 o, 23/02.

Alfred Ofner
(Budapeszt, Węgry).

**Sposób wytwarzania środków do prania, emulgowania, zwilżania
oraz środków zapobiegających tworzeniu się mydeł nierozpuszczalnych.**

Zgłoszono 11 stycznia 1936 r.

Udzielono 9 kwietnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 11 stycznia 1935 r. dla zastrz. 3 — 5; 31 maja 1935 r. dla zastrz. 1, 2, 6 — 12 (Węgry).

Wiadomo, że estry wytworzone z kwasu siarkowego i alkoholi o większym ciężarze cząsteczkowym, należących do grup parafinowej lub oleinowej, względnie ich sole są stosowane z powodzeniem w przemyśle włókienniczym, skórzanym i futrzanym jako środki do prania, emulgowania lub zwilżania. Zastosowanie tych estrów do powyższych celów opiera się na tej ich właściwości, że ich sole wapniowe lub magnezowe dobrze się rozpuszczają w ciepłej wodzie, wskutek czego w obecności środków do prania, zawierających sole alkaliczne kwasów tłuszczowych, nie powstaje w kąpieli szkodliwe mydło wapienne. Wiadomo jed-

nak również, że sole wapniowe i magnezowe tych estrów kwasu siarkowego źle rozpuszczają się na zimno, wskutek czego wydzielają się z kąpieli przy ochłodzeniu. Wydzielają się one również przy silnym rozcieńczaniu kąpieli, tj. przy płukaniu wypranych wyrobów włókienniczych, przy czym bardzo zwiększa się na materiale włókienniczym stężenie wapniowców względem stężenia estrów kwasu siarkowego. Osady te mogą działać szkodliwie, jakkolwiek nie wykazują poza tym silnie przylepającego i zaklejającego działania mydeł wapniowych. Jest rzeczą wiadomą ponadto, że można łączyć alifatyczne hydroksy -

związki (alkohole o większym ciężarze cząsteczkowym i o charakterze nasyconym lub nie nasyconym) ze związkami aromatycznymi lub hydroaromatycznymi w obecności kwasu siarkowego. Takie produkty kondensacji wytwarza się do różnych celów technicznych, a sposób wytwarzania ich jest opisany w patentach niemieckich nr nr 438 061, 449 114, 469 482, 493 875 itd. Z zastrzeżeń patentowych wszystkich tych patentów wynika, że przyłączony składnik aromatyczny lub hydroaromatyczny zostaje sulfonowany podczas kondensacji, przed nią lub po kondensacji i że kondensacja odbywa się przy grupie hydroksylowej alkoholu.

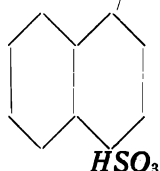
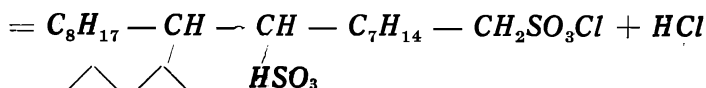
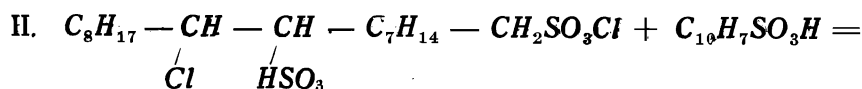
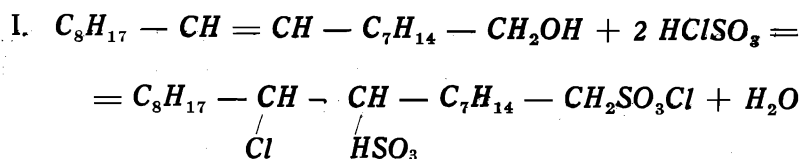
Literatura chemiczna nie zna dotychczas sposobu, za pomocą którego można by było wytwarzać takie związki, w których w miejscu podwójnego wiązania wprowadzone są rodniki aromatyczne lub hydroaromatyczne lub do łańcucha alifatycznego przyłączone są dwa rodniki aromatyczne lub hydroaromatyczne lub większa ich liczba. Nieznana jest również droga, za pomocą której można by było przyłączyć w powyższy sposób cykloparafiny lub całkowicie nasycone węglowodory cykliczne, jak np. dekahydronaftalen itd. Sulfonowanie cykloparafin i całkowicie nasyconych węglowodorów cyklicznych nie jest możliwe nawet za pomocą najbardziej czynnych środków sulfonujących, jak np. oleum o dużej zawartości trójtlenku siarki lub kwasu chlorosulfonowego. Fakt ten przemawia za tym, że przytoczone w poprzednio wymienionych patentach niemieckich związki hydroaromatyczne, oznaczone jako kondensujące się ze związkami oksyalkylowymi, mogą być tylko takimi związkami, które zawierają jeszcze połączenia nienasycone; we wszystkich tych patentach mianowicie podane są takie sposoby, według których węglowodory aromatyczne lub hydroaromatyczne mogą być przed kondensacją sulfonowane, co przy cykloparafinach i całkowi-

cie nasyconych węglowodorach cyklicznych jest nie do przeprowadzenia. Poza tym grupy sulfonowe znajdują się w tych związkach tylko przy rdzeniu, co w cykloparafinach jest nie do osiągnięcia.

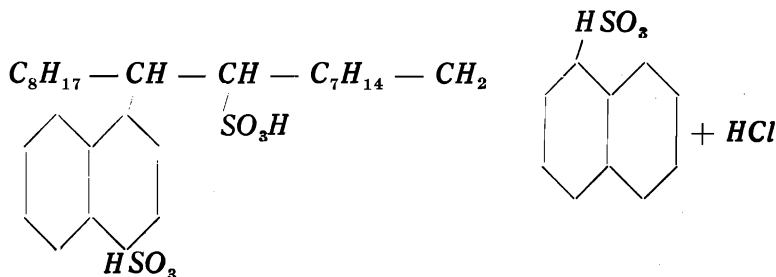
Podczas doświadczeń znaleziono, że można otrzymać bardzo dobry i zupełnie odporny na wapno środek do prania, jeśli w alkoholach o dużym ciężarze cząsteczkowym (o więcej niż 6 atomach węgla w cząsteczce) podstawią się dwa atomy wodoru lub tylko jeden atom wodoru takimi aromatycznymi lub niezupełnie nasyconymi rodnikami hydroaromatycznymi, które zawierają dla zapewnienia rozpuszczalności otrzymanego produktu kondensacji kilka grup HSO_3 , H_2PO_3 , względnie jeśli wymienione rodniki przyłączy się do podwójnych wiązań istniejących w cząsteczce alkoholu.

Produkty kondensacji, otrzymane w ten sposób, wyróżniają się nie tylko z tego powodu, że wykazują cenne właściwości estrów sulfo - kwasów przy zastosowaniu ich do mycia, zwilżania i emulgowania i że są kwasoodporne, lecz i tym, że ich sole wapniowe i magnezowe rozpuszczają się dobrze również na zimno; poza tym są one zdolne rozpuszczać powstałe już mydła wapniowe, a przy jednoczesnym użyciu z mydłami zapobiegają powstawaniu mydeł metalowych. Najkorzystniejsze właściwości wykazują te produkty kondensacji, w których zarówno grupa hydroksylowa, jak również przynajmniej jeden atom wodoru w łańcuchu węglowym, są podstawione rdzeniem aromatycznym lub hydroaromatycznym; mianowicie ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego nabiera omawiany produkt coraz więcej właściwości koloidalnych, dzięki czemu osiąga się zwiększenie jego zdolności do mycia, jako też potęguje się jego działanie ochronne przeciw tworzeniu się mydła wapniowego.

Przebieg reakcji przytoczonych tutaj produktów kondensacji jest następujący:



albo z dwoma molami kwasu naftalenosulfonowego



Wszystkie te doświadczenia były przeprowadzane z węglowodorami aromatycznymi lub nie całkowicie nasyconymi węglowodorami hydroaromatycznymi albo ich pochodnymi.

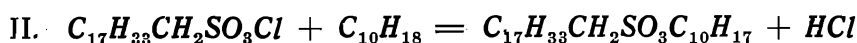
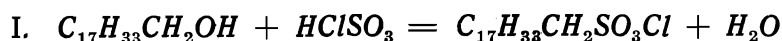
Podczas dalszych prób osiągnięto wynik nieoczekiwany, a mianowicie, że cykloparafiny i całkowicie nasycone węglowodory cykliczne, które w ogóle nie nadają się do sulfonowania nawet za pomocą kwasu chlorosulfonowego, dadzą się skondensować w obecności pochodnych węglowodorów zawierających oksygrupy lub w obecności związków o łańcuchu alifatycznym, zawierającym nie nasycone wiązania podwójne, wskutek czego cykloparafina lub całkowicie nasycony węglowodór cykliczny weho-

dzi na miejsce grupy hydroksylowej względnie przyłącza się do atomu węgla o podwójnym wiązaniu, przy czym powstaje wiązanie podwójne przy jednoczesnym sulfonowaniu sąsiedniego atomu węgla.

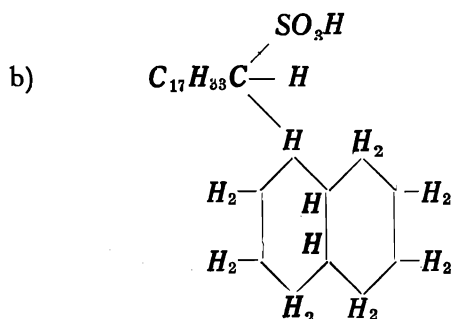
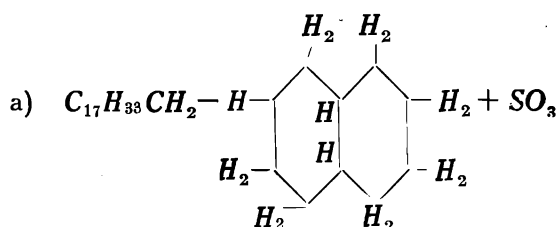
Kondensacja cykloparafiny i alkoholu tłuszczowego za pomocą kwasu chlorosulfonowego odbywa się według wszelkiego prawdopodobieństwa poprzez pośrednio tworzące się związki addycyjne, zarówno w przypadku obecności oksygrup, jak i w przypadku podwójnego wiązania.

Przy oksygrupach powstaje ester kwasu chlorosulfonowego, którego bardzo czynny chlor wchodzi w reakcję z jakimkolwiek wodorem cykloparafiny lub całkowicie nasyconego węglowodoru cyklicznego i zosta-

je związany chwilowo, przy wydzielaniu siarki przyłącza się on bezpośrednio do się chlorowodoru, po czym wskutek prze- łańcucha alifatycznego w sposób następu- grupowania z wydzielaniem się trójtlenku jący:



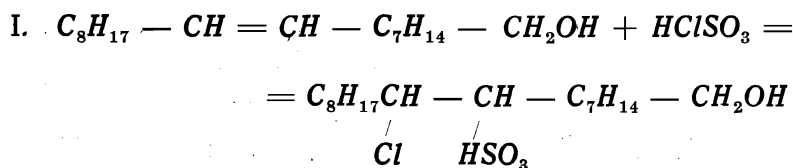
=

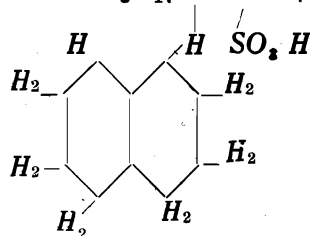
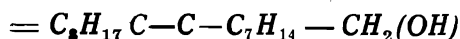
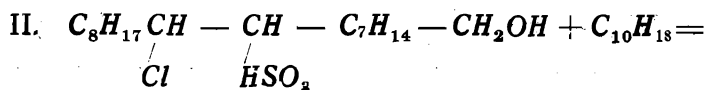


Za prawdopodobieństwem wzoru podanego pod b) przemawia fakt, że produkt kondensacji, powstały z alkoholu cetylowego i dekahydronaftalenu, rozpuszcza się w wodzie dając roztwór przezroczysty.

W razie obecności wiązań podwójnych kwas chlorosulfonowy przyłącza się początkowo do wiązania podwójnego, następnie przy powstawaniu kwasu chlorosulfonowe-

go odszczepia się wiązanie podwójne, chlor produktu pośredniego reaguje przy wydzielaniu się chlorowodoru z cykloparafiną albo z całkowicie nasyconymi węglowodora- mi cyklowymi, w obydwóch zaś przypad- kach z atomem węgla, który sąsiaduje z a- tomem węgla biorącym udział w kondensa- cji, wiąże się sulfogrupa w sposób nastę- pujący:





Według tej metody przeprowadzania kondensacji można otrzymywać takie produkty kondensacji, w których cykloparafiny albo całkowicie nasycone węglowodory cykliczne są skondensowane z nasyconymi lub nienasyconymi, jedno- lub wielowartościowymi alkoholami alifatycznymi albo ich pochodnymi, poza tym z węglowodorami nienasyconymi lub ich pochodnymi, ponadto ze związkami aromatycznymi lub hydroaromatycznymi albo ich pochodnymi, zawierającymi oksygrupę bądź w rdzeniu, bądź w łańcuchu bocznym, wreszcie ze związkami aromatycznymi lub hydroaromatycznymi posiadającymi łańcuchy boczne o wiązaniach nie nasyconych. Związki te są zawsze rozpuszczalne w wodzie wskutek jednoczesnego wstępowania (podczas kondensacji) sulfogrup do grupy alifatycznej w położenie beta. Poza tym można w ten sposób wytwarzać również takie produkty, które powstają wskutek kondensacji, odbywającej się równocześnie przy kilku oksygrupach i podwójnych wiązaniach. Otrzymane nowe związki posiadają właściwości podobne do produktów kondensacji o podobnym składzie, zawierających rdzeń aromatyczny.

Sposób wytwarzania produktów według wynalazku niniejszego wykazuje w stosunku do znanych sposobów wytwarzania podobnych produktów kondensacji o rdzeniu aromatycznym nowość techniczną, nie tyl-

ko wskutek tego, że produkty otrzymywane według wynalazku posiadają właściwości produktów poprzednio wymienionych, np. aktywność kapilarną, w stopniu znacznie zwiększonym, lecz również i wskutek tego, że procesy kondensacyjne według sposobu niniejszego mogą być przeprowadzane w temperaturze o wiele niższej, niż przy użyciu podobnych związków aromatycznych. Cykloparafiny i całkowicie nasycone węglowodory cykliczne o takich ciężarach cząsteczkowych, przy których węglowodory aromatyczne są już stałe, pozostają jeszcze w stanie ciekłym, np. dekahydronaftalen. Wskutek tego mogą one często na początku sulfonowania działać jako rozpuszczalniki, np. mieszanina naftalen - alkohol cetylowy daje się sulfonować tylko w temperaturze 80°C lub tylko w obecności środków rozpuszczających; okoliczność ta stanowi często dużą przeszkodę techniczną. W przeciwieństwie do tego mieszanina dekahydronaftalen — alkohol cetylowy daje się kondensować już w temperaturze 40°C. Przeprowadzanie kondensacji w niskiej temperaturze umożliwia z jednej strony wytwarzanie produktów kondensacji, które były dotychczas nie do uzyskania, a z drugiej strony umożliwia otrzymywanie związków jasnobarwnych, nie zawierających ani produktów utlenionych, ani zżyzwiałych.

Pochodne tych produktów kondensacji,

rozpuszczalne w wodzie, otrzymywane za pomocą przeprowadzanego jednocześnie z kondensacją sulfonowania albo przez następne działanie kwasem siarkowym lub fosforowym, albo też przez wprowadzanie do cząsteczek węglowodoru, nawet przed kondensacją innych grup sprzyjających rozpuszczalności produktów tych w wodzie, jak np. COOH , kilku rodników aminowych itd., posiadają wybitną zdolność zwilżania.

Produkty kondensacji, zawierające tylko cykloparafiny lub całkowicie nasycone węglowodory hydroaromatyczne, dają — mianowicie ze względu na to, że reszty kwasu sulfonowego lub kwasu fosforowego, zabezpieczające rozpuszczalność tych produktów w wodzie, mieszczą się tylko w łańcuchu alifatycznym (cykloparafiny i inne cykliczne całkowicie nasycone węglowodory nie mogą być poddawane sulfonowaniu ani działaniu kwasu fosforowego) — więcej produktów kondensacji o charakterze koloidalnym. Z tego powodu bardzo korzystne jest wytwarzanie takich produktów kondensacji, w których oprócz cykloparafiny i t. d. wprowadzony jest również jakikolwiek sulfonowany rodnik aromatyczny, np. benzenowy, naftalenowy.

Wytwarzanie wymienionych produktów kondensacji skutecznia się np. w sposób następujący.

Przykład I. Do cząsteczki alkoholu nienasyconego wprowadza się w miejscach wiązań podwójnych jeden lub kilka związków alifatycznych, aromatycznych lub hydroaromatycznych. Do osiągnięcia tego celu są dwie drogi, które są wybrane tak, aby można było uniknąć zabezpieczania grupy hydroksylowej.

A. Pierwsza droga jest następująca: chloruje się alkohol nienasycony o więcej niż 6 atomach węgla w cząsteczce, np. alkohol oleinowy, albo łączy się alkohol nienasycony z kwasem nadchlorowym, przy czym powstaje dwuchloro- względnie oksychloropochodna. Jeden mol tego alkoholu

chlorowanego kondensuje się z 1 względnie 2 molami kwasu alfa - naftaleno - sulfonowego w obecności około 1 mola chlorku glinu i środków odwadniających, jak np. kwasu siarkowego, kwasu chlorosulfonowego, pięciotlenku fosforu, chlorku cynku. Mieszaninę utrzymuje się 6 — 8 godzin w temperaturze 100°C mieszając ją stale, przy czym wprowadza się kwas alfa - naftaleno - sulfonowy do wspomnianego alkoholu w położenie peri przy wydzielaniu się chlorowodoru. Zakończenie reakcji wskazuje osiągnięcie rozpuszczalności wytwarzanego produktu w wodzie. Ochłodzoną mieszaninę reakcyjną miesza się z wodą, wysala i oddziela od wody. Po oddzieleniu zubożeniu się otrzymany produkt kondensacji za pomocą wodorotlenków potasowych lub zasad organicznych. Produkt otrzymany po zubożeniu jest produktem jasnym, o wiele jaśniejszym niż produkty powstające przy sulfonowaniu alkoholi kwasami siarkowymi o dużej zawartości trójtlenku siarki — mianowicie wskutek wprowadzenia pochodnych, zawierających sulfogrupę, późniejsze sulfonowanie staje się zbyt ciężkie. Produkt, otrzymany w ten sposób, posiada konsystencję pasty, dobrze rozpuszcza się w wodzie i posiada bardzo korzystne właściwości uszlachetniające, nadające się w przemyśle włókienniczym i skórzanym.

B. Druga droga opiera się na tym, że nienasycone alkohole sulfonowane kwasem chlorosulfonowym reagują tak, iż grupa hydroksylowa zostaje zestryfikowana, a kwas chlorosulfonowy łączy się ze związkami nienasyconymi. Chlorowany i sulfonowany alkohol, wytworzony w ten sposób, reaguje łatwo z wydzielaniem chlorowodoru na związki aromatyczne lub hydroaromatyczne w obecności chlorku glinu. Jeśli przeto do estru sulfonowego alkoholu oleinowego, wytworzonego z 1 mola alkoholu oleinowego za pomocą około 250 g kwasu chlorosulfonowego w temperaturze 10°C ,

wkropli się roztwór jednego mola naftalenu lub tetraliny (czterohydronaftalenu), rozpuszczonego w obojętnym rozpuszczalniku, to substancje te kondensują się z alkoholem, przy czym wydziela się chlorowódor. Dalsze traktowanie mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się zgodnie ze sposobem postępowania opisanym w przykładzie I/A.

Przykład II. Na miejsce grupy wodorotlenowej alkoholu i na miejsce jednego lub kilku atomów wodoru w łańcuchu węglowym wprowadza się związki alifatyczne, aromatyczne i hydroaromatyczne.

A. Kondensuje się według przykładu I/A mieszaninę, zawierającą alkohol jedno- lub dwuarylowy, z jednym molem kwasu beta - naftaleno - sulfonowego w obecności środków odwadniających. Dalszą przeróbkę uskutecznia się według sposobu opisanego w przykładzie I.

B. Jeden mol alkoholu oleinowego sulfonuje się kwasem chlorosulfonowym według sposobu podanego w przykładzie I/B. Do sulfonianu tego wkrapla się 1 mol dekahydronaftalenu w temperaturze 40°C, który reaguje z chlorem przy podwójnym wiązaniu, przy czym wydziela się chlorowódor, a temperatura wzrasta. Mieszaninę reakcyjną miesza się w 45°C w ciągu kilku godzin, aż do osiągnięcia rozpuszczalności wytwarzanego produktu w wodzie. Następnie dodaje się do sulfonianu 1 mol naftalenu lub świeżo sulfonowanej mieszaniny kwasu naftaleno - sulfonowego utrzymując poprzednio podane temperatury, po czym mieszaninę reakcyjną sulfonuje się kwasem chlorosulfonowym w temperaturze 28 — 30°C tak długo, aż otrzyma się sulfonian całkowicie rozpuszczalny w wodzie, do czego potrzeba jeszcze 90 — 100 g kwasu chlorosulfonowego. Otrzymany sulfonian traktuje się dalej według sposobu podanego w przykładzie I.

W produktach kondensacji, wytworzonych według przykładów I i II, można za-

miast kwasu alfa- względnie beta - naftaleno - sulfonowego zastosować związki aromatyczne, hydroaromatyczne względnie alifatyczne, jak benzen, toluen i ich sulfokwasy, oraz kwasy sulfosalicylowe i sulfotłowe. Bardzo korzystne właściwości posiadają te produkty kondensacji, które zawierają w pierścieniu również grupy aminowe.

Przykład III. Roztapia się 1 mol (242 g) alkoholu cetylowego i miesza go z 1 molem (84 g) heksahydrobenzenu. Mieszaninę reakcyjną sulfonuje się w stałej temperaturze 40°C za pomocą około 150 g kwasu chlorosulfonowego w ten sposób, aby ta ilość kwasu była wlana w ciągu mniej więcej sześciu godzin. Na początku reakcja jest bardzo gwałtowna, głównie z powodu obecności niewielkiej ilości wody, zawsze zawartej w mieszaninie, należy przeto przeprowadzać reakcję tę przy energicznym chłodzeniu. Po wlaniu pierwszych 20 g kwasu chlorosulfonowego reakcja przebiega dalej bardzo dobrze. Reakcję można uważać za zakończoną, gdy produkt wytworzony rozpuszcza się zupełnie w wodzie. Rozpuszczalność powoduje wejście do łańcucha alkoholowego bardzo silnie sulfonującego trójtlenku siarki, wydzielającego się przy kondensacji i znajdującego się in statu nascendi. Przez zobojętnienie otrzymanej mieszaniny reakcyjnej ługiem sodowym otrzymuje się jasny produkt pastowaty, rozpuszczający się dobrze w wodzie i posiadający bardzo dobrą zdolność pienienia się i mycia.

Przykład IV. Jeden mol amylenu (70 g) miesza się z 1 molem (84 g) heksahydrobenzenu. Mieszaninę tę sulfonuje się w stałej temperaturze 30°C za pomocą około 150 g kwasu chlorosulfonowego w sposób podany w przykładzie III. Sulfonowanie jest zakończone, gdy otrzymany produkt reakcji rozpuszcza się w wodzie. Rozpuszczalność w wodzie produktów otrzymanych zapewnia umieszczona przy wiązaniu

podwójnym grupa HSO_3 (właściwa grupa sulfonowa). Przez zobojętnianie tego produktu ługiem sodowym otrzymuje się produkt w postaci pasty, dobrze rozpuszczający się w wodzie, o wybitnej zdolności zwilżania.

Przykład V. Do 1 mola alkoholu oleinowego (268 g) dodaje się 2 mole (168 g) heksahydrobenzenu. Mieszaninę sulfonuje się w stałej temperaturze 20°C za pomocą około 280 g kwasu chlorosulfonowego w sposób podany w przykładzie III. Sulfonowanie powinno trwać 8 godzin. Otrzymany produkt, w którym zarówno do grupy hydroksylowej, jak i w miejscu podwójnego wiązania przyłączony jest hydrobenzen, i którego rozpuszczalność zapewnia grupa HSO_3 przyłączona do podwójnego wiązania, jest zupełnie biały, pastowaty, dobrze rozpuszcza się w wodzie i posiada wybitną zdolność mycia i zabezpieczania od wytwarzania się mydła wapniowego.

Przykład VI. Jeden mol alkoholu butylowego (74 g) sulfonuje się w temperaturze 0°C za pomocą 150 g kwasu chlorosulfonowego, przy czym powstaje ester sulfonowy alkoholu butylowego. Po zakończeniu sulfonowania wkrapla się do mieszaniny reakcyjnej 1 mol (84 g) heksahydrobenzenu w ten sposób, aby temperatura nie przekraczała 20°C . Wkraplanie wymaga około 2 godzin czasu, po czym mieszaninę reakcyjną miesza się tak długo, aż otrzyma się produkt dobrze rozpuszczający się w wodzie. Zobojętniony ługiem sodowym produkt reakcji jest zupełnie biały, daje się łatwo proszkować i posiada wybitną zdolność zwilżania.

Przykład VII. Dwa mole alkoholu cetylowego (536 g) rozpuszcza się w równej ilości obojętnego środka rozpuszczającego, jak np. czterochlorku węgla, i sulfonuje w temperaturze 10°C kwasem chlorosulfonowym tak długo w sposób opisany w przykładzie III, aż stanie się rozpuszczalny w wodzie. Po zakończonym procesie sulfono-

wania wkrapla się do mieszaniny reakcyjnej 1 mol (138 g) dekahydronaftalenu w ten sposób, aby temperatura nie przekraczała 20°C . Reakcja jest połączona z silnym wydzielaniem się chlorowodoru. Wkraplanie to wymaga dwóch godzin czasu, po czym miesza się mieszaninę reakcyjną tak długo, aż otrzyma się produkt dobrze rozpuszczający się w wodzie. W razie gdyby to jeszcze nie nastąpiło, da się to osiągnąć zawsze przez późniejsze dodanie kwasu chlorosulfonowego. Z mieszaniny reakcyjnej odpędza się następnie rozpuszczalnik i zobojętnia mieszaninę za pomocą wodorotlenków potasowcowych lub zasad organicznych, w wyniku czego otrzymuje się białą pastę, dobrze rozpuszczającą się w wodzie i posiadającą wybitną zdolność mycia oraz emulgowania.

Przykład VIII. Dwa mole alkoholu benzyłowego (216 g) miesza się z 1 molem dekahydronaftalenu (138 g) i sulfonuje w 20°C kwasem chlorosulfonowym tak długo, aż otrzyma się dobrze rozpuszczający się w wodzie produkt reakcji. Potrzeba do tego około 280 g kwasu chlorosulfonowego. Otrzymany produkt, zobojętniony ługiem sodowym, jest cieczą o wybitnej zdolności zwilżania, którą można spotęgować przez oczyszczenie produktu reakcji usuwając z niego siarczany potasowców.

Przykład IX. Sulfonuje się 1 mol naftalenu (128 g) za pomocą około 300 g bezwodnego kwasu siarkowego w temperaturze 125°C , przy czym otrzymuje się kwas beta - naftalenosulfonowy. Mieszaninę reakcyjną ochładza się do 30°C i wkrapla do niej w stałej temperaturze 30°C jeden mol (280 g) alkoholu oleinowego. Po wprowadzeniu alkoholu oleinowego miesza się mieszaninę reakcyjną w tej temperaturze tak długo, aż otrzyma się produkt całkowicie rozpuszczający się w wodzie. Po zakończeniu mieszania otrzymany produkt reakcji rozdziela się na dwie warstwy: w dolnej warstwie osadza się zbyt ciężki kwas siar-

kowy, w górnej zaś — kwas oktodecyleno-naftalenosulfonowy. Po oddzieleniu kwasu siarkowego do czystego produktu kondensacji, posiadającego jeszcze wolne wiązanie podwójne, dodaje się 1 mol dekahydronaftalenu (138 g) i sulfonuje mieszaninę w 20°C za pomocą 150 g kwasu chlorosulfonowego według przykładu III. Otrzymany produkt, zobojętniony za pomocą wodorotlenków potasowcowych lub zasad organicznych, jest żółtą pastą, rozpuszczającą się dobrze w wodzie i posiadającą wybitną zdolność mycia, emulgowania oraz zabezpieczania od wytwarzania się mydła wapniowego. Do przeprowadzania wszystkich tych kondensacji używa się kwasu chlorosulfonowego lub podobnie działających kwasów chlorowcosulfonowych lub mieszaniny ich z oleum, poza tym chlorku siarczyny lub jego mieszaniny z poprzednio wymienionymi materiałami, ponadto tlenochlorku fosforowego, otrzymując w ostatnio wymienionym przypadku pochodne, zawierające reszty kwasu fosforowego.

Jak wynika z przeprowadzonych doświadczeń, opisane procesy kondensacyjne przeprowadza się w obecności chlorków metali wielowartościowych, jako katalizatorów.

Kondensacje te należy przeprowadzać albo w ten sposób, że jednocześnie sulfonuje się i kondensuje dwa lub kilka składników, albo też, że sulfonuje się wprawdzie składniki, zawierające grupy podwójne, a następnie przeprowadza kondensację ich z cykloparafinami lub całkowicie nasyconymi węglowodorami cyklicznymi.

Produkty, wytworzone za pomocą sposobów opisanych w przykładach, mogą być z korzyścią stosowane w przemyśle włókienniczym, skórzanym, futrzanym, papierniczym; do wytwarzania środków do prania, zwilżania, emulgowania, zabezpieczania od wytwarzania się mydła wapniowego, następnie do wytwarzania środków kosme-

tycznych oraz środków do prania i czyszczenia w gospodarstwie domowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środków do prania, emulgowania, zwilżania oraz środków zapobiegających tworzeniu się mydeł nierozpuszczalnych, znamienny tym, że cykloparafiny lub całkowicie nasycone węglowodory cykliczne kondensuje się z węglowodorami alifatycznymi, aromatycznymi, hydroaromatycznymi lub izo- lub heterocyklicznymi, zawierającymi jedną lub kilka grup, albo z ich pochodnymi, przy wydzielaniu się wody w obecności środków odcinających wodę, jak kwasów chlorowcosulfonowych, chlorku siarczyny, chlorków fosforu, przy czym ewentualnie te produkty kondensacji zobojętnia się wodorotlenkami potasowcowymi lub zasadami organicznymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że aromatyczne, hydroaromatyczne i całkowicie nasycone węglowodory cykliczne oraz cykloparafiny kondensuje się z węglowodorami alifatycznymi, zawierającymi wiązania podwójne, lub z ich pochodnymi albo z pochodnymi aromatycznych, hydroaromatycznych, izo- lub heterocyklicznych węglowodorów, posiadającymi nienasycone łańcuchy boczne, albo z ich pochodnymi chlorowymi, wytworzonymi za pomocą kwasu podchlorowego lub przez chlorowanie, przy wydzielaniu się chlorowodoru w obecności kwasów chlorowcosulfonowych, chlorku siarczyny, chlorków fosforu, jako środków kondensujących, a jednocześnie i sulfonujących lub służących do wprowadzenia reszty kwasu fosforowego do cząsteczki węglowodoru, ponadto w obecności chlorków metali jako katalizatorów, przy czym ewentualnie te produkty kondensacji zobojętnia się wodorotlenkami potasowcowymi lub zasadami organicznymi.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 2, znamienna tym, że jedno- lub wielowartościowe alkohole nienasycone o więcej niż 6 atomach węgla w cząsteczce kondensuje się w obecności chlorku glinu lub cynku i innych środków odciągających wodę, jak kwasu siarkowego, kwasu chlorosulfonowego, z kilkoma aromatycznymi i nie całkowicie nasyconymi węglowodorami hydroaromatycznymi względnie z ich pochodnymi, zwłaszcza z ich sulfokwasami, przy czym otrzymane produkty kondensacji zawierają zamiast atomu wodoru łańcuchowego co najmniej jedną wprowadzoną do cząsteczki alkoholu grupę aromatyczną względnie nienasyconą grupę hydroaromatyczną.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 3, znamienna tym, że jednocześnie na miejsce grupy wodorotlenowej w cząsteczce alkoholu, jak również na miejsce jednego lub kilku węglowodorów łańcuchowych, wprowadza się związki aromatyczne lub hydroaromatyczne albo cykloparafiny.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 3 — 4, znamienna tym, że do cząsteczki alkoholu wprowadza się związki aromatyczne i hydroaromatyczne i cykloparafiny, zawierające oprócz grup, wymienionych w zastrz. 1, grupy aminowe lub wodorotlenowe.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 2, znamienna tym, że jeden mol cykloparafiny lub nasyconego węglowodoru cyklicznego poddaje się kondensacji z dwoma lub większą liczbą moli opisanych pochodnych węglowodorowych, zawierających oksygrupę lub wiązania podwójne.

7. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 2, znamienna tym, że jeden mol pochodnej węglowodorowej, zawierającej jedną

lub kilka oksygrup względnie jedno albo kilka wiązań nie nasyconych albo kilka oksygrup i wiązania nie nasycone, kondensuje się z dwiema lub kilkoma cykloparafinami lub nasyconymi węglowodorami cyklicznymi.

8. Odmiana sposobu według zastrz. 1, 2, 6 i 7, znamienna tym, że najpierw sulfonuje się wyżej opisane pochodne węglowodorów, zawierające jedną lub kilka oksygrup albo jedno lub kilka wiązań podwójnych, albo oksygrupę i wiązania podwójne, tj. wytwarza się ich estry kwasów chlorowcosulfonowych względnie pochodne kwasu jednochlorosulfonowego, a następnie kondensuje z cykloparafiną lub nasyconym węglowodorem cyklicznym.

9. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 2, znamienna tym, że do reszty alifatycznej wprowadza się kilka węglowodorów aromatycznych, hydroaromatycznych lub cykloparafin, przy czym wprowadza się co najmniej jeden rodnik cykloparafiny.

10. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 9, znamienna tym, że kondensację przeprowadza się w obecności rozpuszczalnika nie wchodzącego w reakcję, jak np. czterochlorku węglowodoru.

11. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 10, znamienna tym, że jako katalizatory przy kondensacji stosuje się chlorki metali wielowartościowych.

12. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 11, znamienna tym, że do kondensacji stosuje się bogate w cykloparafinę destylaty naftowe lub produkty destylacji węgla.

Alfred Ofner.

Zastępca: Inż. W. Römer,
rzecznik patentowy.

