

URZĄD PATENTOWY

607c 103/52<sup>2</sup>



# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 22567.

Kl. 12 o, 16.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
(Frankfurt n. M., Niemcy).

**Sposób wytwarzania środków pomocniczych do obróbki materiałów włóknistych, skór i podobnych materiałów.**

Zgłoszono 22 marca 1934 r.

Udzielono 20 grudnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 24 marca 1933 r. dla zastrz. 1; 18 stycznia 1934 r. dla zastrz. 2;

2 września 1933 r. dla zastrz. 3 (Niemcy).

Stwierdzono, że z mieszanin niskocząsteczkowych aminokwasów, które mogą być ze sobą połączone aż do stopnia heksapeptydu i które powstają np. przez hydrolizę ciał białkowych albo z prostych peptydów o wymienionej wielkości cząsteczki, otrzymuje się bardzo cenne środki pomocnicze do obróbki materiałów włóknistych, skóry i podobnych materiałów, jeśli do tych aminokwasów wprowadzi się grupy acylowe, reszty estrów kwasu węglowego ( $ROC-$ ) lub reszty podstawio-



nych kwasów karbaminowych ( $R_1R_2NC-$ ).



Jako aminokwasy wchodzi tu w ra-

chubę rozpuszczalne w wodzie peptydy aż do stopnia heksapeptydu, które można otrzypywać np. znanymi sposobami syntetycznymi. Zamiast peptydów syntetycznych można również korzystnie stosować, jako materiał wyjściowy, mieszaniny peptydów, otrzymywane przez hydrolizę białka lub zawierających je materiałów pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego, np. albuminę, glutynę, gluten pszeniczny, drożdże, mąkę z ziarn soi i t. d. Można również stosować tanie odpadki procesu garbowania i przeróbki skóry; dalej odpadki z rzeźni, odpadki rogów lub włosów. Hydrolizę można prowadzić aż do całkowitego rozszczepienia białka na mieszaninę prostych kwasów aminojednokarbonowych,

aminodwukarbonowych, kwasów wieloaminowych, jak również produktów ich podstawienia. Zależnie od rodzaju użytego materiału przy hydrolizie otrzymuje się rozmaite mieszaniny kwasów aminojednokarbonowych, np. glikokolu, alaniny, leucyny, proliny, oksyproliny, kwasów aminodwukarbonowych, np. kwasu asparaginowego, glutaminowego i t. d., kwasów wieloaminowych i ich produktów podstawienia, np. lizyny i argininy. Wymienione kwasy aminokarbonowe i mieszaniny kwasów aminokarbonowych, ewentualnie przed wprowadzeniem grup acylowych, estrowych albo amidowych, można korzystnie potraktować uprzednio w podwyższonej temperaturze tlenkami alkylenowymi.

Wprowadzanie grup acylowych, estrowych albo podstawionych amidowych skuteczniejsza się znanymi metodami, np. w obecności rozpuszczalników organicznych. Jako substancje acylujące stosuje się kwasy karbonowe i kwasy sulfonowe, jak również ich czynniki pochodne i produkty podstawienia. Można np. wymienić kwasy następujące: alifatyczne kwasy karbonowe i ich produkty podstawienia, jak kwas propionowy, walerjanowy; nasycone, nienasycone i chlorowane wyższe kwasy tłuszczowe, np. undecylenowy, laurynowy, palmitynowy, stearynowy, olejowy i rycynolowy i ich pochodne, a dalej mieszaniny kwasów tłuszczowych, które można otrzymywać z oleju kokosowego, oleju z pestek palmowych, oleju sojowego, oleju z nasienia bawełny, oleju lnianego, drzewnego, rzepakowego, tranu i t. d., jak również mieszaniny kwasów tłuszczowych z utlenienia węglowodorów, jak parafinę, albo z pozostałości po przeróbce tłuszczów, olejów albo ich kwasów tłuszczowych, i wreszcie produkty utwardzania wymienionych kwasów nienasyconych albo ich mieszanin. Dalej stosuje się kwasy naftowe, kwasy żywiczne, cykloheksanokarbonowe, ich homologi oraz produkty podsta-

wienia, kwas dwuchlorobenzoowy, kwas naftoesowy, kwas czterohydronaftalenokarbonowy, butylosulfonowy, nasycone, nienasycone i chlorowcowane wyższe alifatyczne kwasy sulfonowe, kwas dwuchlorobenzylosulfonowy, kwasy dwuizobutylo-naftalenosulfonowe, chlorowane kwasy naftalenosulfonowe, kwasy ksylenosulfonowe. Przy użyciu haloidków kondensację prowadzi się celowo w obecności objętnych środków, wiążących kwas, np. pirydyny, albo w wodnym roztworze alkaliów.

Przy tej kondensacji można również stosować nadmiar aminokwasów, aby osiągnąć możliwie całkowitą przemianę kondensowanego z niemi kwasu albo jednej z jego pochodnych. Reszty nieprzereagowanych aminokwasów, zawarte w produkcie reakcyjnym, podnoszą wielokrotnie jego skuteczność.

Ponieważ właściwości produktów kondensacji zależą również od rodzaju reszty kwasowej, więc przez odpowiedni dobór reszty kwasowej łącznie z aminokwasami o różnej wielkości cząsteczki, a tem samem wzrastającej liczbie grup hydrofiliowych, ma się możliwość otrzymywania produktów o rozmaitych właściwościach. Aminokwasy, sprzyjające osiągnięciu określonego efektu, albo potrzebną do tego celu mieszaninę aminokwasów należy dobierać do każdego kwasu, przeznaczonego do skondensowania z niemi.

Do wprowadzania reszt estrów kwasu węglowego ( $\text{ROC}-$ ) odpowiednie są estry



kwasu chlorewęglowego takich alkoholi, jak alkohol butylowy, etylowy, wyższych alkoholi nasyconych, nienasyconych i chlorowcowanych, alifatycznych oraz cyklicznych.

Do wprowadzania reszt podstawionych kwasów karbaminowych odpowiednie są aromatyczne i alifatyczne izocyjany i i

chlorobezwodniki podstawionych kwasów karbaminowych, jak dwubutyloaminy, dwucykloheksyloaminy, metyloheptadecyloaminy i t. d.

Produkty kondensacji, otrzymane z technicznych aminokwasów albo mieszanin peptydów, są w postaci ich soli sodowych grudkowatymi masami kleistymi, nieraz żywicowatymi, słabo zabarwionymi. Rozpuszczają się one łatwo w wodzie, przy czym otrzymuje się roztwory mocno pieniące.

Zależnie od rodzaju grup, wprowadzonych do wymienionych aminokwasów albo mieszanin aminokwasów, produkty wykazują dobre działanie zwilżające, piorące, emulgujące, egalizujące albo rozpraszające; wskutek tego też można je stosować jako środki pomocnicze do obróbki i uszlachetniania wszelkiego rodzaju materiałów, zwłaszcza materiałów włóknistych i skóry. Przedewszystkiem są one odpowiednie w rozmaitych procesach przemysłu włókienniczego jako namiastka mydła względnie jako dodatek do mydła we wszystkich przypadkach, w których strącanie się zwykłych mydeł przez sole, np. wapniowców albo metali ciężkich, jest szkodliwe, np. przy praniu, zwilżaniu, ługowaniu, bieleńiu, folowaniu, przy barwieniu barwnikami kadziowymi, naftolowymi, siarkowymi albo dwuazowymi, przy obróbce wtórnej albo usuwaniu zabarwień, przy wytwarzaniu emulsyj tłuszczów, olejów, kwasów tłuszczowych, wosków, materiałów, podobnych do wosku, parafiny, do klejenia, impregnacji, apretury, zmiękczenia, zwłaszcza sztucznego jedwabiu i t. d. Dalej można je stosować do rozrabiania lub rozpuszczania barwników albo ich półproduktów, do uodporniania wybarwień na tarcie i t. d.

Często nowe te produkty można stosować wraz z innymi środkami, np. z mydłami, olejami tureckimi, kwasami alkylo-naftalenosulfonowymi, produktami kon-

densacji wyższych kwasów karbonowych z kwasami oksy- albo aminoalkylosulfonowymi, sulfonianami alkoholi tłuszczowych, klejem, skrobią, rozpuszczalnymi gatunkami gumy, śluzami roślinnymi, alkoholami, ketonami, węglowodorami, chlorowcowanymi węglowodorami i t. d.

Przykład I. 20 części wagowych alanyloglicyloglicyny (wytworzonej według E. Fischer'a, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 36 str. 2987, 1903) rozpuszcza się w 40 częściach wagowych 10%-owego ługu sodowego. Energicznie mieszając, wkrapla się w temperaturze poniżej 60°C 22 części wagowych chlorobezwodnika kwasu laurynowego i 45 części wagowych 10%-owego ługu sodowego w taki sposób, żeby odczyn pozostawał stale alkaliczny. Gdy wszystek chlorobezwodnik zostanie zużyty, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze przez pewien czas do 60° — 80°C. Otrzymuje się roztwór, silnie pieniący się, trwały wobec soli wapniowych i wykazujący dobrą zdolność zwilżania.

Przez odparowanie udaje się wyosobnić sól sodową, jako żywicowatą masę, łatwo rozpuszczalną w wodzie.

Przykład II. 40%-owy roztwór 400 g technicznej mieszaniny peptydów, otrzymanej przez 6-ciogodzinne gotowanie 1 kg mialko rozdrobnionych odpadków skórzaných ze 100 g wapna gaszonego i wody w autoklawie z mieszadłem w temperaturze 130°C i przez następną przemianę (w sole sodowe) zapomocą sody, miesza się mocno w temperaturze 30°C ze 175 g chlorobezwodnika kwasu olejowego i 150 g 20%-owego ługu sodowego, przy czem chlorobezwodnik doprowadza się w taki sposób, żeby mieszanina reakcyjna pozostawała stale alkaliczna. Skoro wszystek chlorobezwodnik zostanie zużyty, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze w ciągu godziny w temperaturze 60°—70°C. Roztwór, otrzymany w ten sposób, można stosować jako środek zwilżający i piorący.

Przez odparowanie otrzymuje się substancję żywicową, która bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie i daje trwałe roztwory.

Przykład III. 40%-owy roztwór 800 g technicznej mieszaniny peptydów, otrzymanej z 10 kg odpadków skórzanych przez 12-ogodzinne gotowanie z 200 cm<sup>3</sup> technicznego stężonego ługu sodowego, kondensuje się sposobem, podanym w przykładach I i II, z 400 g chlorobezwodnika kwasu z tłuszczu kokosowego albo chlorobezwodnika kwasu laurynowego oraz taką ilością stężonego ługu sodowego o około 40°Bé, jaka jest potrzebna, aby mieszaninę reakcyjną stale utrzymywać alkaliczną. Później ogrzewa się jeszcze około godziny w temperaturze 60° — 70°C.

Otrzymany produkt reakcji jest silnie pieniącą się cieczą o dobrej trwałości na wapno i wysokiej zdolności zwilżania.

Przykład IV. 40%-owy roztwór 800 g technicznej mieszaniny peptydów (otrzymanej z 10 kg odpadków skórzanych przez 6-ciogodzinne ogrzewanie z wodą w autoklawie z mieszałem w temperaturze 115°) kondensuje się z 400 g chlorobezwodnika kwasu żywcowego (otrzymanego według Virtanena, Annalen 424, str. 209 z kwasu żywcowego i pięciochlorku fosforu) i stężonym ługiem sodowym według wyżej opisanego sposobu. Otrzymany produkt wyróżnia się dużą zdolnością pienienia się i wysoką zdolnością rozpraszania.

Zamiast przegrzanej pary wodnej do rozkładu białka można stosować również wodorotlenki potasowców i wapniowców albo kwasy.

Przez utrzymywanie raz ustalonych warunków roboczych, jak np. przez dobór materiału wyjściowego, czasu, temperatury, ciśnienia i stężenia jonów wodorowych podczas hydrolizy, można skład mieszaniny peptydowej reprodukować z dostateczną pewnością.

Przykład V. 800 g mieszaniny pepty-

dów, stosowanej według przykładu II, kondensuje się w 40%-owym wodnym roztworze z 400 g chlorobezwodnika kwasu naftenowego, otrzymanego z ciekłej mieszaniny kwasów naftenowych o liczbie kwasowej 200, i z potrzebną ilością stężonego ługu sodowego w temperaturze 30°, jak opisano w przykładzie II. W celu zakończenia reakcji ogrzewa się jeszcze przez godzinę w temperaturze 60° — 70°C. Otrzymuje się substancję, którą można stosować, jako środek zwilżający, egalizujący i t. d.

Przykład VI. 800 g mieszaniny peptydów, stosowanej według przykładu IV, kondensuje się, jak opisano w przykładzie II, w 40%-owym wodnym roztworze z 400 g mieszaniny chlorobezwodników kwasów, otrzymanej z mieszaniny kwasów tłuszczowych, uwolnionej od produktów obojętnych, którą można otrzymać przez przedmuchiwanie parafiny powietrzem w temperaturze 160°. Otrzymany produkt jest szczególnie odpowiedni, jako środek merceryzacyjny.

Przykład VII. 200 części wagowych odpadków skór chromowych rozszczepia się przez ogrzewanie w autoklawie do 140° z mlekiem wapiennym, a sole wapniowe wytworzonej mieszaniny kwasów aminokarbonyowych przetwarza się zapomocą sody w sole sodowe. Do przesączu wkrapla się w temperaturze 40° — 45°, dobrze mieszając, stopniowo w ciągu około godziny 110 części wagowych chlorobezwodnika kwasu olejowego i około 70 części wagowych technicznego stężonego ługu sodowego, przy czym mieszanina reakcyjna powinna pozostawać stale słabo alkaliczna. Po wkropleniu chlorobezwodnika kwasu olejowego ogrzewa się, mieszając, jeszcze w ciągu około godziny w temperaturze 80° — 90°C. Produkt reakcji jest gęstopłynną jasnożółtą lub żółto-brunatną pastą, którą łatwo jest rozcieńczyć wodą na silnie pieniące się przezroczyste roztwory o doskonałej zdol-

ności zwilżania, prania, rozpraszania i egalizacji.

Jeśli np. 100 kg przędzy bawełnianej zabarwi się w kadzi farbiarskiej zapomocą 0,5 kg błękitnej zieleni indantrenowej FFB Tg. (Schultz-Julius, Farbstofftabellen 1932 tom II str. 127) w zwykły sposób w temperaturze 60°, przyczem do kąpeli farbiarskiej doda na litr 1 g wysuszonego produktu kondensacji, otrzymanego według powyższego przepisu, to otrzyma się wybarwienie bardzo równe.

Produkty o podobnych właściwościach otrzymuje się, jeśli zamiast chlorobezwodnika kwasu olejowego zastosować chlorobezwodnik kwasu z tłuszczu sojowego, z tłuszczu kokosowego albo mieszaniny tych chlorobezwodników z chlorobezwodnikiem kwasu olejowego.

Przez reakcję tej samej mieszaniny kwasów aminokarbonowych z chlorobezwodnikiem kwasu stearynowego otrzymuje się produkty, które można bardzo dobrze stosować jako środki zmiękczające zwykłą albo zregenerowaną celulozę.

Przykład VIII. 200 części wagowych kleju odpadkowego rozszczepia się przez ogrzewanie z ługiem sodowym w autoklawie i odciąga od wydzielonych zanieczyszczeń. Do otrzymanego roztworu w temperaturze 40° — 45°C, dobrze mieszając, wkrapla się stopniowo 80 części wagowych chlorobezwodnika kwasu naftenowego (wytworzonego z ciekłej mieszaniny kwasów naftenowych o liczbie kwasowej 200) i taką ilość stężonego ługu sodowego, jaka jest potrzebna, aby utrzymać stale odczyn słabo alkaliczny. Następnie ogrzewa się w ciągu godziny w temperaturze 80° — 90°C. Gęstopłynną pastę, otrzymaną jako produkt końcowy, można łatwo rozcieńczać wodą na przezroczyste, silnie pieniące się roztwory.

Przykład IX. Do roztworu, otrzymanego według przykładu VII przez rozszczepienie skóry, wkrapla się w tempe-

naturze 40° — 50° w ciągu godziny, dobrze mieszając, 75 części wagowych estru kwasu chlorowęglowego, otrzymanego z mieszaniny alkoholi o 8 — 18 atomach węgla, jaką można wytworzyć przez katalityczną redukcję tłuszczu kokosowego, przyczem przez dodanie ługu sodowego utrzymuje się odczyn stale słabo alkaliczny. Po skończonem wkraplaniu ogrzewa się jeszcze w ciągu godziny w temperaturze 80° — 90°C. Jako produkt końcowy otrzymuje się gęstopłynną pastę, która daje się rozcieńczać wodą na przezroczyste roztwory o dobrej zdolności zwilżania, prania, rozpraszania i egalizacji.

Naprzykład w kadzi pierze się 75 kg pasmowej przędzy bawełnianej w temperaturze 50°, przyczem kąpiel piorąca zawiera w litrze: 2 g sody, 2 g mydła i 1 g wysuszonego produktu, otrzymanego według powyższego przepisu. Osiąga się bardzo dobry efekt prania przy daleko posuniętem zabezpieczeniu materiału.

Produkt o podobnych właściwościach otrzymuje się przez reakcję takiej samej mieszaniny rozkładowej z pochodną moczniaka, otrzymaną z dodecyloaminy i fosgenu.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania środków pomocniczych do obróbki materiałów włóknistych, skór i podobnych materiałów, znamienny tem, że reszty wyższych kwasów karbonowych łączy się w znany sposób z grupami aminowymi rozpuszczalnych w wodzie peptydów, otrzymanych syntetycznie lub przez rozkład białek.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do mieszanin kwasów aminokarbonowych, jakie można otrzymywać przez całkowitą hydrolizę ciał białkowych, wprowadza się grupy acylowe, reszty estrów kwasu węglowego lub reszty podstawionych kwasów karbaminowych.

3. Sposób według zastrz. 1, znamien-  
ny tem, że na produkty rozkładu białka  
lub syntetycznie wytworzone wielopepty-  
dy działa się estrami kwasu chlorowęglo-  
wego i alkoholów alifatycznych, cykloali-  
fatycznych, alifatyczno-cykloalifatycznych  
lub alifatyczno-aromatycznych, zawierają-

cych co najmniej 5 atomów węgla w czą-  
steczce.

I. G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft.  
Zastępca: K. Czempiński,  
rzecznik patentowy.