

Warszawa, 26 kwietnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24654.

Kl. 12 o, 23/02.

Edmund Waldmann
(Klosterneuburg n. Dunajem, Austria)
i August Chwala
(Wiedeń, Austria).

Sposób wytwarzania środków zwilżających, pieniących, oczyszczających i emulgujących.

Zgłoszono 6 października 1934 r.

Udzielono 10 marca 1937 r.

Pierwszeństwo: 7 października 1933 r. (Austria).

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób wytwarzania środków zwilżających, pieniących, oczyszczających i emulgujących, które składają się z kwasów sulfonowych, kwaśnych estrów kwasu siarkowego lub fosforowego i alkoholoeterów, aminoalkoholoeterów względnie aminoalkoholoeterów acylowanych jednocześnie wyższymi kwasami tłuszczowymi lub żywicznymi.

Jako substancje wyjściowe do wytwarzania alkoholoeterów, aminoeterów i aminoalkoholoeterów można stosować np. po-

chodne etylenoglikolu znane pod nazwą dwu-, trój- lub wieloglikoli, np. $OH \cdot CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 \cdot OH$ i t. d.

Zastępując np. w dwuglikolu jedną grupę wodorotlenową chlorem albo działając tlenkiem etylenu na etylenochlorohydrynę, otrzymuje się chloroalkoholoeter o wzorze: $Cl \cdot CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 \cdot OH$ (eter chloroetylooksyetylowy). Eter ten przez ogrzewanie z siarczynem potasowca lub amonu przemienia się w kwas sulfonowy alkoholoeteru $NaO_3S - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 \cdot OH$,

który przez estryfikację wyższymi kwasami tłuszczowymi lub żywicznymi, np. kwasem oleinowym, abietynowym, lub chlorobezwodnikami kwasów, np. kwasu stearynowego, zostaje przemieniony w związek o wzorze następującym:

$NaO_3S - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - O - CO - Ac$ (litery *Ac* oznaczają resztę kwasu tłuszczowego lub żywicznego).

Kwaśny ester kwasu fosforowego otrzymuje się analogicznie przez przeprowadzenie reakcji z Na_3PO_4 .

Związki otrzymane w ten sposób w postaci soli potasowcowych lub soli zasad organicznych są cennymi środkami zwilżającymi, pieniączymi, oczyszczającymi, emulgującymi i t. d.

W prawie obojętnych roztworach są one trwałe, nie dają żadnych osadów ze związkami powodującymi twardość wody, zapobiegają wydzielaniu się mydła wapniowego lub magnezowego tak, że zachowują w zupełności swe cenne właściwości także i w twardej wodzie.

Chlorowcowane alkoholoetery wyżej wymienionego typu ogrzewane z amoniakiem lub aminami pierwszorzędowymi przechodzą w aminoalkoholoetery o wzorze: $RNH - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2OH$ albo $RNH - CH_2 - CH_2 - O - (CH_2 - CH_2 - O)_n - CH_2 - CH_2OH$ (w którym litera *R* oznacza wodór, grupę alkylową, aralkylową, aryłową). Związki te przez traktowanie ich równoważną ilością chlorobezwodnika wyższego kwasu tłuszczowego, np. kwasu laurynowego, kwasu linolowego i podobnego, acyluje się przy azocie, przy czym tworzą się związki, np. $Ac - CO - N(R) - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2OH$ i t. d. Związki te można w sposób znany przeprowadzić w kwaśne estry kwasu siarkowego (np. za pomocą kwasu chlorosulfonowego i trzeciorzędowej zasady), przy czym powstają związki o wzorze: $Ac -$

$CON(R) - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - O - SO_3H$ wykazujące cenne właściwości jako środki zwilżające, emulgujące i t. d.

W celu wytwarzania aminoalkoholi, aminoeterów, aminoalkoholoeterów i ich pochodnych można jako substancje wyjściowe stosować także kilkakrotnie chlorowcowane etery, np. $\beta - \beta'$ - dwuchlorodwuetyleter o wzorze: $ClCH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2Cl$.

Zastępując w tym związku jeden atom chloru resztą kwasu sulfonowego lub resztą kwasu fosforowego, a drugi atom chloru — resztą aminową przez ogrzewanie otrzymanego kwasu chloroeterosulfonowego o wzorze: $CH_2 - Cl - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - SO_3Na$ względnie kwasu chloroeterofosforowego o wzorze: $CH_2 - Cl - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - O - PO_3Na_2$ z amoniakiem lub aminami pierwszorzędowymi otrzymuje się kwas aminoeterosulfonowy, np. o wzorze $RNH - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - SO_3Na$ (względnie odpowiedni związek kwasu fosforowego), w którym litera *R* oznacza wodór, grupę alkylową, aralkylową, aryłową.

Związek otrzymany w ten sposób acyluje się przy azocie przez ogrzewanie go z wyższym kwasem tłuszczowym (kwasem oleinowym, palmitynowym, kwasem oleju kokosowego) lub chlorobezwodnikiem wyższego kwasu tłuszczowego, przy czym powstają substancje np. o wzorze $Ac - CON(R) - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - SO_3Na$ (w którym litery *Ac* oznaczają resztę kwasu tłuszczowego).

Sole potasowcowe lub sole zasad organicznych produktów otrzymywanych w ten sposób stanowią cenne środki do zwilżania, prania i emulgowania. Związki te w postaci wolnych kwasów nadają się również jako środki do karbonizowania. Związki te zapobiegają wydzielaniu się mydeł wapniowych i magnezowych i są trwałe

również w roztworach kwaśnych i zasadowych.

Zamiast kondensować etylenoglikol na dwu- i wieloglikol i tak otrzymane produkty stosować jako produkty wyjściowe do wytwarzania środków zwilżających, piorących i emulgujących można też stosować jako materiały wyjściowe do wytwarzania tych środków homologii etylenoglikolu, np. propyleno-, butyleno-glikol i ich produkty podstawienia, np. jednochlorohydrynę gliceryny i produkty jej kondensacji, np. eter dwupropylowy o wzorze: $\text{CH}_3\text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CH}_3$ i substancje podobne. Można również stosować produkty wytworzone przez kondensację rozmaitych glikolów, najprościej jednak otrzymane w ten sposób, że glikol kondensuje się z tlenkiem alkylenu, np. glikol butylenowy z tlenkiem etylenu kondensuje się na eter etylobutylobutyloowy o wzorze: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Wreszcie można stosować nie tylko alkoholoetery otrzymane przez kondensację 1,2 - glikoli o typie glikolu etylenowego, lecz także i 1,3-, 1,4-, 1,5- i podobne glikole, które pod działaniem tlenków alkylenowych przemieniają się łatwo w alkoholoetery, np. z glikolu trójmetylenowego i tlenku etylenu otrzymuje się związek o wzorze: $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Przykład I. 124 g eteru chloroetylobutylobutyloowego (1 mol) ogrzewa się z 157 g bezwodnego Na_2SO_3 ($1\frac{1}{4}$ mola) z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej tak długo, aż miareczkowana próba wykaże, że cała ilość chloru została odszczepiona. Powstały roztwór sulfonianu sodowego zagęszcza się, pozostawia do wykrystalizowania się soli kwasu sulfonowego i oczyszcza sól tę przez krystalizację. Do zawiesiny 192 g drobno sproszkowanej, bezwodnej soli sodowej kwasu sulfonowego (1 mol) w podwójnej ilości ksyleny dodaje się 300 g (1 mol)

chlorku kwasu oleinowego i ogrzewa mieszaninę do wrzenia w ciągu mniej więcej 5 godzin, po czym estryfikacja jest już przeważnie zakończona. Następnie jak najdokładniej oddestylowuje się ksylen. Pozostałość składa się przeważnie z $\text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{Na}$. Otrzymany produkt rozpuszcza się łatwo w wodzie i alkoholu, wykazuje zdolność pienienia się, zwilżania i oczyszczania i jest odporny na działanie wody twardej.

Zamiast siarczynu sodowego można użyć równoważną ilość roztworu Na_3PO_4 i postępować, jak wyżej podano.

Przykład II. 124 g (1 mol) eteru chloroetylobutylobutyloowego o wzorze: $\text{CH}_2 \cdot \text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ogrzewa się w autoklawie w ciągu kilku godzin do 120°C z 300 g (3 molami) 33%-owego wodnego roztworu metyloaminy. Po ochłodzeniu dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 40 g NaOH (1 mol), jak najdokładniej oddestylowuje wodę, wyciąga pozostałość alkoholem absolutnym, przesącza, oddestylowuje z przesącza alkohol i poddaje pozostałość destylacji frakcjonowanej w próżni. Otrzymuje się produkt o wzorze: $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ wrzący pod ciśnieniem 15 mm w temperaturze $95^\circ - 100^\circ\text{C}$.

Do 238 g (2 moli) tego produktu zadanego podwójną ilością benzenu dodaje się powoli, mieszając, 302 g (1 mol) chlorku kwasu stearynowego, przy czym następuje tworzenie się amidu kwasowego. Po pewnym czasie wstrząsa się mieszaninę reakcyjną z wodą z dodatkiem małej ilości sody, oddziela wodną warstwę od warstwy benzenowej i oddestylowuje benzen z warstwy benzenowej.

192 g pozostałości rozpuszcza się w 2-5-cio krotnej ilości pirydyny i dodaje do roztworu kroplami chłodząc 120 g kwasu chlorosulfonowego. Po zakończeniu reakcji dodaje się powoli wodny roztwór 85 g

NaOH, wody i pirydyny oddestylowuje jak najdokładniej z zastosowaniem próżni, wyciąga pozostałość po destylacji alkoholem, przesącza i odparowuje alkoholowy przesącz do sucha.

Otrzymuje się produkt jasnobrunatny, który składa się przeważnie ze związku $C_{17}H_{33} - CO \cdot N(CH_3) - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - O - SO_3Na$.

Przykład III. 142 g eteru dwuchlorodwuetylowego (1 mol) rozpuszcza się razem z 20 g *NaHS* w alkoholu i ogrzewa roztwór po dodaniu 1 — 2 g *KJ* w autoklawie w ciągu kilku godzin do 120° — 130°C.

Po oziębieniu oddziela się zawartość autoklawu od utworzonego *NaCl* przez odsączenie, oddestylowuje alkohol na kąpieli wodnej, a pozostałość zawierającą obok niezmienionego eteru dwuchlorowego wytworzony chloroeteromerkaptan ($CH_2Cl - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - SH$) rozdziela się z zastosowaniem próżni na części składowe przez destylację frakcjonowaną.

40 g merkaptanu dodaje się kroplami do gorącego, rozcieńczonego kwasu azotowego, przy czym wskutek utlenienia grupy merkaptanowej powstaje kwas chloroeterosulfonowy, $CH_2Cl - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 \cdot SO_3H$. Kwaśny roztwór odparowuje się w celu usunięcia nadmiaru kwasu azotowego na kąpieli wodnej, zobojętnia go za pomocą ługu sodowego, a wydzieloną sól sodową kwasu sulfonowego przekształtówuje się. 21 g tej soli ($\frac{1}{10}$ mola) ogrzewa się w autoklawie w ciągu kilku godzin do 120°C z 30 g 33%-owego wodnego roztworu metyloaminy ($\frac{3}{10}$ mola). Po ochłodzeniu dodaje się 4 g *NaOH* ($\frac{1}{10}$ mola) i oddestylowuje nadmiar metyloaminy.

Do stężonego roztworu wodnego otrzymanego związku aminowego o wzorze: $CH_3NH - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 \cdot SO_3Na$ dodaje się chłodząc i miesząc w kilku na przemian porcjach roz-

twór benzenowy $\frac{1}{10}$ mola chlorku kwasu laurynowego i $\frac{1}{10}$ mola wodnego ługu sodowego. Po zakończeniu reakcji oddestylowuje się benzen, pozostałość odparowuje do sucha, po czym wyciąga ją alkoholem, przesącza i przesącz alkoholowy odparowuje. Otrzymuje się produkt posiadający przeważnie wzór następujący: $C_{11}H_{23} - CO - N(CH_3) - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - SO_3Na$.

Zamiast metyloaminy można w przykładzie tym stosować również etyloaminę, anilinę i substancje podobne.

Tak samo można chlorek kwasu laurynowego zastąpić równoważną ilością chlorku kwasu abietynowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania środków zwilżających, pieniących, oczyszczających i emulgujących, znamienny tym, że kwasy sulfonowe lub kwaśne estry kwasu siarkowego albo fosforowego alkoholoeterów traktuje się środkami acylującymi w celu wprowadzenia reszt wyższych kwasów tłuszczowych lub żywicznych względnie alkoholoetery lub aminoalkoholoetery acyluje się wyższymi kwasami tłuszczowymi lub żywicznymi, a następnie estryfikuje grupę alkoholową kwasem siarkowym lub fosforowym.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że chlorowcowane alkoholoetery przeprowadza się w estry wyższych kwasów tłuszczowych, a następnie wymienia się chlorowiec na reszty kwasu siarkowego lub fosforowego.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że chlorowiec chlorowcowanych alkoholoeterów zastępuje się grupą aminową, do której wprowadza się resztę kwasu tłuszczowego, po czym przeprowadza się przemianę w odpowiednie estry kwasu siarkowego lub fosforowego.

4. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tym, że dwuchlorowcowane alkohole-
etery przeprowadza się w odpowiednie
jednochlorowcowane kwasy eterosulfono-
we, z których wytwarza się przez zastą-
pienie chlorowca kwasy aminoeterosulfo-
nowe, które przeprowadza się następnie
działaniem wyższych kwasów tłuszczo-

wych w kwasy aminoeterosulfonowe lub
ich sole acylowane przy azocie.

Edmund Waldmann.

August Chwala.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

SPROSTOWANIE

opisu patentowego nr 24654 (kl. 12 o, 23/02).

Na stronie 4, szpalta 1, w wierszu 1 od góry zamiast „wody i pirydyny” winno być „wodę i pirydynę”.