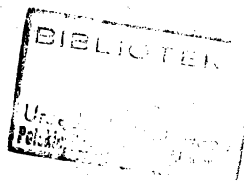


Warszawa, 30 września 1933 r.

CO7c 143/16

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18429.

Kl. 12 o, 23/01.

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

Sposób wytwarzania środków zwilżających, czyszczących i emulgujących.

Zgłoszono 29 kwietnia 1931 r.

Udzielono 16 maja 1933 r.

Pierwszeństwo: 1 maja 1930 r. (Niemcy).

Proponowano już przeprowadzanie wyższych alkoholi, odpowiadających wyższym kwasom tłuszczowym, w produkty rozpuszczalne w wodzie działaniem środków sulfonujących oraz stosowanie otrzymanych produktów jako środków piorących, czyszczących i emulgujących. Otrzymuje się przytem estry kwasu siarkowego, które przy ogrzewaniu z mineralnymi kwasami albo nawet już przy zagęszczaniu ich wodnych roztworów zmydlają się; przy zastosowaniu zaś energicznych środków uzyskuje się sulfokwasy, które jednakże trudno otrzymuje się w stanie czystym. Sole metali ziem alkalicznych wymienionych estrów kwasu siarkowego są naogół rozpuszczalne w wodzie tylko na gorąco,

również sole potasowców wyższych członów tych połączeń rozpuszczają się w wodzie powoli.

Proponowano również przeprowadzanie związków nienasyconych w związki zawierające sulfogrupy przez traktowanie ich środkami sulfonującymi w obecności kwasów nieorganicznych lub organicznych, chlorków kwasowych lub bezwodników kwasowych. Otrzymano również sulfokwasy związków nienasyconych, traktując je estrami kwasu chlorosulfonowego, kwasem chlorosulfonowym albo innymi silnie sulfonującymi środkami w obecności rozpuszczalników lub środków rozcieńczających, zdolnych do wytwarzania soli oksonowych. Znane jest również traktowanie węglowo-

dorów oleju skalnego zawierającego olefiny środkami energicznie sulfonującymi.

Obecnie stwierdzono, iż można wytwarzać prostym sposobem środki zwilżające, czyszczące oraz emulgujące o dużej czystości, które nawet przy ogrzewaniu z kwasami praktycznie nie zmydlają się, lecz pozostają rozpuszczone w wodzie w postaci klarownych roztworów lub emulsji, a które nawet przy niskich temperaturach są w dużym stopniu odporne przeciwko czynnikom nadającym wodzie twardość, poddając energicznemu sulfonowaniu wyżej cząsteczkowe alifatyczne olefiny, zawierające przynajmniej 8 atomów węgla i jedno podwójne końcowe wiązanie, otrzymywane z wyższych pierwszorzędnych alifatycznych alkoholi przez odszczepienie wody. Otrzymuje się przytem, w zależności od warunków, kwasy sulfonowe albo mieszaniny ich z estrami kwasu siarkowego. Pod energicznym sulfonowaniem według niniejszego sposobu rozumie się traktowanie silnie działającymi środkami sulfonującymi, jak bezwodnikiem kwasu siarkowego, oleum albo kwasem chlorosulfonowym, albo traktowanie łagodnie sulfonującymi środkami, o ile stosuje się je razem z dodatkami wiążącymi wodę, jak bezwodniki kwasowe albo chlorki kwasowe, na przykład bezwodnik kwasu octowego, chlorek acetylu, bezwodnik kwasu masłowego, chlorobezwodnik kwasu masłowego, pięciotlenek fosforu, trójchlorek fosforu. Dodatki powyższe można również stosować przy środkach energicznie sulfonujących. Dzięki zastosowaniu rozpuszczalników i środków rozcieńczających, jak trójchlorek etylenu, dwuetyloeter, czterochlorek węgla, dwutlenek siarki i tak dalej, można przeprowadzić sposób w warunkach specjalnie korzystnych. Wskutek użycia bezwodnych płynnych środków rozcieńczających, jak trójchloroetylen, octan etylowy, dwuetyloeter, czterochlorek węgla, nitrobenzol i tak dalej, otrzymuje się również przy użyciu in-

nych środków sulfonujących, jak bezwodnik kwasu siarkowego, nadzwyczaj czyste produkty. Stosując przy sulfonowaniu wymienione środki rozcieńczające, można stosować trójtlenek siarki w stanie gazowym. Nie można natomiast używać trójtlenku siarki w stanie nierozcieńczonym, ponieważ rozłożyłyby się przytem olefiny.

W sposobie według wynalazku można również stosować katalizatory, jak ziemię okrzemkową, węgiel zwierzęcy, kwas borowy, siarczan rtęci i inne środki, używane przy sulfonowaniu związków aromatycznych. Jeśli się używa środków sulfonujących, zawierających mniej niż 50% bezwodnika kwasu siarkowego, albo kwas chlorosulfonowy bez środków wiążących wodę, albo jeśli stosuje się środki sulfonujące w ilości nie wystarczającej, powstają, jako produkty, mieszaniny kwasów sulfonowych i estrów kwasu siarkowego. Produkty zawierające równocześnie grupy sulfonowe i grupy estrów kwasu siarkowego, można otrzymać traktowaniem bezwodnikiem kwasu siarkowego przy zastosowaniu środków rozcieńczających. Ilość środka sulfonującego zwykle stosowanego oblicza się tak, aby na 1 cząsteczkę olefinu przypadał przynajmniej 1 atom siarki. Przy użyciu mniejszej ilości środka sulfonującego otrzymuje się produkty, zawierające niezmienione olefiny. Temperatury reakcji zależą od materiałów wyjściowych, jednakowoż naogół leżą poniżej 100°C, a w przypadkach korzystnych między 5° i 50°C; można jednakże stosować wyższe lub niższe temperatury celem przeprowadzenia całkowitego procesu sulfonowania. W każdym razie należy działać tak długo środkiem sulfonującym, aż próbka produktu sulfonowania pozostaje rozpuszczalną w wodzie nawet po gotowaniu z 10% kwasem solnym.

Produkty, nadające się specjalnie do celów niniejszego sposobu, uzyskuje się przy użyciu olefinów, uzyskanych przez

odszczepienie wody od pierwszorzędnych alkoholi, zawierających 10–20 atomów węgla w cząsteczce, albo z mieszanin różnych alkoholi wymienionego rodzaju, wytworzonych przez uwodornianie olejów. Odszczepianie wody może nastąpić na drodze katalitycznej albo przez destylację estrów wymienionych alkoholi, na przykład wosków, albo ze szczególnie dobrą wydajnością przez destylację próżniową estru kwasu fosforowego. Estryfikowanie alkoholu i tworzenie olefinu może nastąpić w odpowiednich warunkach równocześnie.

Środki zwilżające, czyszczące oraz emulgujące, otrzymane według niniejszego sposobu, posiadają korzystne własności. Związki powyższe, zarówno jak ich sole, są łatwo rozpuszczalne w wodzie, dają mięką i trwałą pianę, posiadają równocześnie dużą zdolność zwilżania i prania, są nadzwyczaj odporne na wodorotlenki metali ziem alkalicznych oraz na kwasy, nie tworząc z nimi nierozpuszczalnych w wodzie soli. Sole tych połączeń są obojętne i nie odszczepiają alkaliów przez hydrolizę. Dzięki powyższym korzystnym własnościom można je stosować do użytku codziennego i do celów przemysłowych, jeśli chodzi o produkty zdolne do zwilżania, prania oraz emulgowania. Szczególnie cennie są powyższe produkty dla przemysłu włókienniczego, w przemyśle jedwabiu sztucznego i w skórnictwie, jako środki zmiękczające, zwilżające, egalizujące i tym podobne, oraz dla wytwarzania zawieszin środków stałych lub płynnych, trudno rozpuszczalnych w wodzie, mających zastosowanie w wymienionych gałęziach przemysłu. We wszelkich przypadkach można stosować wymienione produkty bezpośrednio w postaci soli lub kwasów, albo razem z pewnymi dodatkami. Jako dodatki wchodzi w rachubę przede wszystkim inne środki piorące, czyszczące, emulgujące i zwilżające, jak mydła, oleje tureckie, alkylowane sulfokwasy naftalenu albo inne

alifatyczne lub aromatyczne sulfokwasy lub estry kwasu siarkowego, sulfokwasy olejów mineralnych i produkty o podobnych własnościach, jak saponiny, i tak dalej. Ponadto nadają się wszelkie dodatki, zwiększające zdolność piorącą i emulgującą, jak sole obojętne i zasadowe nieorganiczne lub organiczne, jak sól glauber-ska, chlorek sodu, fosforany sodu albo octany sodu, *p*-toluolsulfochloramidak sodowy, organiczne kwasy lub zasady, środki bielące, jak nadborany, albo koloidy ochronne, jak klej, żelatyna, rozpuszczalne gumy, śluz roślinny i tak dalej. Przy pomocy tych produktów przeprowadzić można najróżnorodniejsze rozpuszczalniki w stan rozpuszczalny w wodzie lub w stan emulsji; również inne płynne lub stałe substancje można przy pomocy tych środków doskonale rozproszyć lub rozpuścić w wodzie; również środki stałe lub pigmenty lub inne nierozpuszczalne w wodzie barwniki lub woski można przeprowadzić w stan zawiesiny wodnej przy pomocy wymienionych produktów sulfonowania. W farbiarstwie wykazują powyższe produkty jeszcze dalsze cenne własności, wskutek czego wskazane jest stosowanie ich przy wszelkich postępowaniach w kąpieli kwasnej, alkalicznej lub obojętnej. Wyroby włókiennicze, traktowane powyższymi środkami, posiadają przyjemną miękkość dotyku, a przeszkody zachodzące często przy twardych wodach przy używaniu mydła, jako środka piorącego lub jako dodatku, nie występują dzięki użyciu wymienionych produktów sulfonowania.

Przykład I. 500 części alkoholu oktydecylowego zadaje się 900 częściami kwasu fosforowego o ciężarze właściwym 1.8 przy 100°C; utworzoną wodę oddestylowuje się w próżni. Następnie podwyższa się temperaturę do 200°C, oddestylowuje otrzymany z dobrą wydajnością oktydecylen, suszy go małą ilością siarczanu sodu i poddaje sulfonowaniu. Kwas fosforowy można

po rozcieńczeniu małą ilością wody i po usunięciu małych ilości wydzielonych organicznych składników używać ponownie po zagęszczeniu.

461 części tak otrzymanego oktydecylenu zadaje się, silnie mieszając, wytworzoną przy $20^{\circ}\text{--}25^{\circ}\text{C}$ mieszaniną, składającą się z 175 części bezwodnika kwasu octowego i 175 części bezwodnego kwasu siarkowego, i dłuższy czas miesza przy $30^{\circ}\text{--}35^{\circ}\text{C}$. Skoro pobrana próba rozpuszcza się klarownie w rozcieńczonym kwasie solnym nawet przy gotowaniu, wylewa się całość na lód, zobojętnia ługiem sodowym, odparowuje do sucha i suszy w próżni. Produkt otrzymany rozpuszcza się klarownie w wodzie i posiada nawet w silnie rozcieńczonych roztworach wybitną zdolność zwilżania i prania. Na zimno, po zadaniu twardą wodą nie wydzielają się z roztworu produktu nawet po dłuższym stanie nierozpuszczalne sole. Przy gotowaniu z rozcieńczonym kwasem solnym nie traci produkt swej zdolności rozpuszczania się w wodzie. Produkt składa się prawdopodobnie głównie z oksyoktydecylosulfokwasu.

Przykład II. 500 części mieszaniny alkoholi, otrzymanej przez uwodornienie tłuszczów, wprowadza się, mieszając, do 900 części kwasu fosforowego o ciężarze właściwym 1.8 przy 200°C i przy ciśnieniu 14–16 mm, przyczem przedestylowuje mieszanina olefinów i wody, z początku o konsystencji pasty. Mieszaninę rozdziela się przez lekkie ogrzanie i suszy otrzymane olefiny.

Do mieszaniny, wytworzonej ze 100 części eteru i 116 części kwasu chlorosulfonowego przy temperaturze $20^{\circ}\text{--}30^{\circ}\text{C}$, dodaje się przy temperaturze pokojowej 100 części olefinów, otrzymanych wyżej podanym sposobem. Całość miesza się tak długo, dopóki próbka nie rozpuszcza się klarownie w rozcieńczonym kwasie solnym nawet przy ogrzewaniu, wylewa następnie

na lód, zobojętnia 200 częściami 10n-ługu sodowego, oddestylowuje eter, zagęszcza i suszy. Otrzymuje się produkt, rozpuszczający się klarownie w wodzie o podobnie cennych własnościach, jak produkt otrzymany według przykładu I.

2 g otrzymanego produktu, rozpuszczone w 1000 g wody, dają roztwór, który w roztworze kwaśnym, alkalicznym lub obojętnym powoduje zanurzenie się wrzuczonej do kąpieli wełny lub bawełny w bardzo krótkim czasie. Roztwór o takiej samej koncentracji pierze w krótkim czasie wełnę potną przy $40^{\circ}\text{--}45^{\circ}\text{C}$ przy reakcji obojętnej lub słabo kwaśnej.

Przykład III. 650 części oktydecylenu zadaje się, silnie mieszając, przy $10^{\circ}\text{--}15^{\circ}\text{C}$ 500 częściami oleum o zawartości 23% SO_3 , następnie podwyższa się temperaturę mieszaniny reagującej do $25^{\circ}\text{--}30^{\circ}\text{C}$. Przy tej temperaturze miesza się 4 ÷ 5 godzin, aż produkt zacznie rozpuszczać się klarownie w wodzie, wylewa następnie na lód, zobojętnia ługiem sodowym, dodaje 100 części fosforanu sodowego celem uniknięcia podczas zagęszczania roztworu hydrolizy produktu, który częściowo znajduje się w postaci estru kwasu siarkowego, zagęszcza na łaźni wodnej i suszy w próżni. Otrzymuje się produkt, podobny do mydła, o wybitnej zdolności prania i emulgowania, który nawet po półgodzinnym gotowaniu z silnym kwasem solnym pozostaje rozpuszczony w wodzie jako silnie pienia-ca emulsja.

Przykład IV. 63 części oktydekadienu, który otrzymuje się przez odszczepienie wody z oktydekandiołu, miesza się z 50 częściami bezwodnika kwasu octowego, a następnie dodaje się 50 części bezwodnika kwasu siarkowego w temperaturze $25^{\circ}\text{--}30^{\circ}\text{C}$. Całość miesza się przez 14 godzin. Produkt wylewa się następnie na lód, zobojętnia roztworem sody i odparowuje. W ten sposób otrzymuje się produkt, który posiada dużą zdolność zwilżania i ega-

lizowania. Sądząc z użytej ilości środka sulfonującego, składa się otrzymany produkt prawie całkowicie z soli sodowej dwuoksydwsulfokwasu oraz niewielkiej domieszki siarczanu oraz octanu sodu.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania środków zwilżających, czyszczących oraz emulgujących, znamienny tem, że wysokocząsteczkowe alifatyczne olefiny o podwójnem wiązaniu

przy końcowym atomie węgla, które można otrzymać, na przykład, z wysokocząsteczkowych alifatycznych alkoholi pierwszorzędnych przez odszczepienie wody, poddaje się sulfonowaniu energicznymi środkami sulfonującymi.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy