

Warszawa, 14 grudnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



D 062 1/00²

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25562.

Kl. 8 i, 5.

Henkel & Cie., G. m. b. H.
(Düsseldorf-Holthausen, Niemcy).

Środek do prania i czyszczenia materiałów włóknistych i innych.

Zgłoszono 16 lipca 1936 r.

Udzielono 24 września 1937 r.

Pierwszeństwo: 21 września 1935 r. dla zastrz. 1; 26 września 1935 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

Stwierdzono, iż można wytwarzać doskonałe środki do prania i czyszczenia materiałów włóknistych z produktów sulfonowania względnie ich soli, otrzymanych z hydroaromatycznych alkoholi, wytworzonych przez uwodornienie aromatycznych oksydwiazków, których rdzeń jest podstawiony przynajmniej jedną resztą alifatyczną, zwłaszcza resztą izoalkylową, zawierającą sześć lub większą liczbę atomów węgla w cząsteczce. Nadają się one do prania materiałów włóknistych wszelkiego rodzaju oraz do czyszczenia, w gospodarstwie domowym oraz w przemyśle. Są one odporne na działanie składników nadających wodzie twardość.

Produktami wyjściowymi są fenole, krezole, naftole, oksychinoliny, ich analogi, homologi i produkty podstawienia, przy czym jako materiał wyjściowy mogą służyć również techniczne mieszaniny tych środków. Podstawienie tych aromatycznych oksydwiazków można skutecznie np. przez kondensację z materiałami, które reagują jak olefiny i zawierają co najmniej 6 atomów węgla w cząsteczce. Jako takie środki wchodzi w rachubę olefiny i mieszaniny, zawierające olefiny, dowolnego pochodzenia albo alifatyczne związki różnego rodzaju zawierające chlorowiec. Ponadto z aromatycznymi oksydwiazkami można kondensować różne pierwszorzędowe

we, drugorzędowe i trzeciorzędowe alkohole zawierające co najmniej 6 atomów węgla w cząsteczce. Do wywołania kondensacji można stosować znane środki kondensacyjne, np. kwas siarkowy, fosforowy, a zwłaszcza kwas nadchlorowy, ponadto chlorek cynku, chlorek glinu, aktywną ziemię bielącą i fluorek boru. Jako produkty wyjściowe mogą być ponadto stosowane substancje otrzymywane przez estryfikację aromatycznych oksydwiazków z alifatycznymi kwasami karbowymi, zawierającymi 6 albo większą liczbę atomów węgla w cząsteczce, i przekształcenie estrów w obecności katalizatorów, np. chlorku glinu, w odpowiednie oksyketony. W ten sposób można wprowadzać do rdzenia reszty różnorodne.

Podstawione w rdzeniu aromatyczne oksydwiazki poddaje się w pierw uwodornianiu. Uwodornianie można przeprowadzić wszelkimi znanymi sposobami, np. z zastosowaniem katalizatorów takich, jak nikiel, miedź, kobalt, chrom lub metale szlachetne względnie mieszaniny katalizatorów, złożone z tych metali, ponadto katalizatorów niewrażliwych na siarkę, zawierających molibden i wolfram. Uwodornianie można przeprowadzić znanym sposobem w wyższych temperaturach i pod ciśnieniem podwyższonym. Aromatyczne reszty przeprowadza się przy tym całkowicie albo częściowo w reszty hydroaromatyczne z zachowaniem grupy wodorotlenowej. Atomy tlenu, obecne w resztach jako dalsze podstawniki, np. w aromatycznych C - acylowanych dwiazkach o wzorze $Ar \cdot CO \cdot Ar' \cdot OH$ (Ar i Ar' = aromatyczne reszty), można przy tym usunąć przez redukcję.

Otrzymane produkty uwodornienia sulfonuje się następnie. Sulfonowanie można przeprowadzić przy pomocy znanych środków sulfonujących, np. stężonego kwasu siarkowego, kwasu siarkowego zawierającego SO_3 , SO_3 , kwasu chlorosulfonowego i

produktów, otrzymanych przez przyłączenie SO_3 do zasad trzeciorzędowych, np. pirydyny i t. d., przy czym można pracować w obecności lub w nieobecności środków odciągających wodę, rozpuszczalników lub środków rozcieńczających, np. eterów niższych i wyższych.

Produkty sulfonowania stosuje się bezpośrednio albo po zobojętnieniu. Największe zastosowanie znajdują sole potasowców i sole zasad organicznych, np. trójeta-noloaminy, aminopropanodiolu lub wodorotlenku tetraetyloamonowego. W celu przeprowadzenia w sole sodowe można zobojętnić produkt sulfonowania ługiem sodowym albo sodą.

Z produktów sulfonowania oraz ich soli można wytwarzać mydła toaletowe i najróżniejsze środki do pielęgnacji ciała oraz do mycia włosów i t. d. Można je stosować również jako dodatek do środków do czyszczenia zębów.

Nowe te środki do prania i czyszczenia wykazują skuteczne działanie również w mieszaninie z innymi środkami; można je stosować w mieszaninie z tymi wszystkimi środkami, które stosuje się z mydłami i które zastępują mydła pod każdym względem. Można je stosować w roztworach obojętnych, kwaśnych i zasadowych, jak również w mieszaninie z solami dającymi roztwory zasadowe, np. węglanami potasowców, fosforanem trójsodowym i innymi ortofosforanami potasowców, piro-, metapoli- i podfosforanami potasowców, np. pirofosforanem czterosodowym, sześćiofosforanem sodowym, wielofosforanem sodowym oraz podfosforanem sodowym, ponadto szkłem wodnym, metakrzemianem sodu i innymi krzemianami, boranami potasowców, np. boraksem. Ponadto można stosować dodatkowo środki obojętne, np. siarczan sodu lub magnezu, sole potasowcowe silnych kwasów organicznych, np. naftalenosulfonian sodu, albo odpowiednie produkty podstawienia izopropylowe lub

izobutyłowe. Nowe te środki można stosować również w obecności związków wydzielających tlen, np. nadtlenu oraz nadboranów, nadsiarczanów, nadwęglanów, nadfosforanów, nadpirofosforanów, zwłaszcza soli potasowcowych. Wreszcie można je stosować również w mieszaninie ze znanymi środkami zwilżającymi, pieniącymi, emulgującymi, rozpraszającymi, piorącymi, czyszczącymi, zmiękczającymi, płuczającymi oraz środkami podobnymi. Zwłaszcza można je stosować razem ze znanymi mydlami sodowymi albo potasowymi lub też znanymi środkami zwilżającymi, odpornymi na działanie wapna, np. solą sodową oleylometylotauryny.

Środki według wynalazku można stosować również w mieszaninie z rozpuszczalnikami, np. węglowodorami, alkoholami niższymi, np. alkoholem etylowym, propylowym, butylowym, jak również alkoholami wyższymi, np. alkoholem laurynowym, benzyłowym, cykloheksanolem, cykloheksanonem i t. d., eterami, np. glikolomonoetylowym, glicerynodwumetylowym, glicerynomonocykloheksylowym, pentametylenoksymetylodioksalem oraz w mieszaninie ze środkami przetruszczaćymi, np. tłuszczem z wełny, z enzymami, jak ureazą lub pankreatyną, ponadto w mieszaninie ze środkami dezynfekcyjnymi, np. fenolem, parachlorometakrezolem.

Wytwarzanie wymienionych mieszanin skutecznie się znanymi sposobami w mieszarkach, młynach kulowych lub podobnych urządzeniach do mieszania. Ponadto można skutecznie mieszać składników suchych lub zawierających wodę przez rozpylanie. Można przy tym otrzymać proszki sypkie, nie zawierające pyłu, których poszczególne cząsteczki wykazują budowę pustych kulek, dzięki czemu ich wartość użytkowa zostaje zwiększona. Mieszaniny można wprowadzać gotowe do handlu albo wytwarzać przez mieszanie składników na miejscu zużycia. Można je również roz-

puszczać oddzielnie albo równocześnie w używanych kąpielach, można również mieszać ze sobą roztwory poszczególnych składników.

Środki do prania i czyszczenia według wynalazku można stosować w postaci stałej, np. jako proszki, płatki, kawałki, nitki i t. d. Można je jednak również stosować w handlu w postaci cieczy lub emulsji albo w postaci ciasta, pasty lub kremu.

Przykład I. Techniczny ortokrezol kondensuje się w obecności kwasu nadchlorowego z frakcją syntetycznej mieszaniny węglowodorów, otrzymanej z tlenku węgla i wodoru. Mieszaninę otrzymanych krezoli alkiłowanych uwodornia się całkowicie. Uwodornianie przeprowadza się znanym sposobem w obecności katalizatora niklowego w temperaturze podwyższonej i pod ciśnieniem zwiększonym. Produkt uwodornienia sulfonuje się za pomocą kwasu siarkowego albo kwasu chlorosulfonowego. Po zobojętnieniu rozcieńczonym ługiem sodowym otrzymuje się sól sodową produktu sulfonowania w postaci białego proszku.

Sól sodowa nadaje się doskonale jako środek do prania i czyszczenia. Dobry środek do prania posiada np. skład następujący: 50 części wagowych soli sodowej opisanego produktu sulfonowania, 10 części wagowych sodu kalcynowanego, 10 części wagowych pirofosforanu czterosodowego, 10 części wagowych utrwalonego nadboranu sodu i 20 części wagowych naftalenosulfonianu sodu.

Przykład II. Techniczny ortokrezol kondensuje się w obecności kwasu nadchlorowego z benzyną krakową. Frakcję produktu kondensacyjnego, wrzącą w granicach 110 — 190° przy 1 mm ciśnienia, podaje się uwodornianiu w ciągu 4 godzin w temperaturze 200 — 220°C i pod ciśnieniem 40 — 50 atm w obecności mieszaniny katalizatorów zawierającej nikiel. Produkt uwodornienia składa się przeważnie z uwo-

dornionych monoalkylokrezoli. Sulfonowanie przeprowadza się np. w roztworze eteru za pomocą kwasu chlorosulfonowego w temperaturze -10° do -5°C . Produkty sulfonowania zobojętnia się znanymi sposobami za pomocą środków zasadowych, np. wodorotlenku potasowca, węglanu potasowca, amoniaku albo zasady organicznej, np. trójetanoloaminy, aminopropanodiolu lub wodorotlenku czteroetyloamonoowego.

Otrzymane produkty nadają się np. do czyszczenia materiałów włóknistych wszelkiego rodzaju. Ponadto można wytwarzać mieszaniny nadające się do zmiękczenia i wstępnego prania materiałów włóknistych. Mieszanina taka posiada np. skład następujący: 25 części wagowych soli sodowej wspomnianego produktu sulfonowania, 65 części wagowych sody kalcynowanej i 10 części wagowych metakrzemianu sodu.

Przykład III. Handlową benzynę krawową o gęstości 0,736 kondensuje się z technicznym ortokrezołem w obecności kwasu nadchlorowego albo innego środka kondensacyjnego. Uwodornianie uskutecznia się wyżej opisanymi sposobami. Produkt uwodornienia sulfonuje się w roztworze eteru kwasem chlorosulfonowym w temperaturze -10° do $+10^{\circ}\text{C}$ i następnie zobojętnia. Wodny roztwór produktu końcowego można przeprowadzić przez rozpylanie w śnieżnobiały produkt, rozpuszczalny klarownie w wodzie i dobrze pieniący, który znajduje szerokie zastosowanie jako środek do prania i czyszczenia. Kwaśny środek do prania, nadający się doskonale do prania wrażliwych materiałów włóknistych, jak wełny, sztucznego jedwabiu i t. d., posiada skład następujący: 70 części wagowych soli sodowej otrzymanego produktu sulfonowania oraz 30 części wagowych metafosforanu sodu.

Przykład IV. *N*-heptylo - *o* - krezyloketon uwodornia się w obecności katalizatora niklowego wodorem w temperaturze

200° i pod ciśnieniem 100 atm, następnie sulfonuje w roztworze eteru kwasem chlorosulfonowym ciągle chłodząc i wreszcie zobojętnia. W ten sposób otrzymuje się doskonały środek do prania i czyszczenia. Środek nadający się doskonale do czyszczenia powierzchni wszelkiego rodzaju, np. drzewa, metalu, kamienia, szkła i t. d., który nadaje się do gospodarstwa domowego i do celów przemysłowych posiada np. skład następujący: 20 części wagowych soli sodowej produktu sulfonowania, otrzymanego z produktu uwodornienia *N*-heptylo - ortokrezyloketonu, 60 części wagowych fosforanu trójsodowego i 20 części wagowych szkła wodnego o 30° Bé (obliczonego jako substancja stała).

Przykład V. 4 - izo - oktylofenol traktuje się wodorem w obecności mieszanego katalizatora, zawierającego nikiel, w temperaturze podwyższonej i pod zwiększonym ciśnieniem. Uwodorniony produkt sulfonuje się na zimno kwasem chlorosulfonowym i następnie zobojętnia rozcieńczonym ługiem sodowym. Otrzymuje się sól sodową produktu sulfonowania czterohydro - 4 - izo - oktylofenolu w postaci białego proszku. Produkt ten może być użyty sam lub w najróżniejszych mieszaninach jako produkt do prania i czyszczenia. Dobry środek do prania składa się np. z 40 części wagowych powyższej soli sodowej, 15 części wagowych sody kalcynowanej, 15 części wagowych pirofosforanu sodu, 10 części wagowych nadboranu sodu, utrwalonego krzemianem magnezu, i 20 części wagowych naftalenosulfonianu sodu.

Środek, nadający się zwłaszcza do czyszczenia przedmiotów z metalu, drzewa, szkła lub materiałów ceramicznych, posiada skład następujący: 20 części wagowych soli sodowej wymienionego produktu sulfonowania, 60 części wagowych fosforanu trójsodowego i 20 części wagowych szkła wodnego o 38°Bé (w przeliczeniu na substancję stałą).

Zastrzeżenia patentowe.

1. Środek do prania i czyszczenia materiałów włóknistych i innych, znamienny tym, że poza znanymi środkami do prania zawiera dodatek produktu sulfonowania alkoholi hydroaromatycznych, wytworzonych przez uwodornienie aromatycznych oksydwiazków, podstawionych w rdzeniu co najmniej jedną resztą alifatyczną, zawierającą w cząsteczce 6 albo większą liczbę atomów węgla.

2. Odmiana środka do prania i czyszczenia według zastrz. 1, znamienna tym, że zawiera produkt sulfonowania alkoholi hydroaromatycznych, wytworzonych przez uwodornienie aromatycznych oksydwiazków, podstawionych w rdzeniu resztą izoalkylową, zawierającą w cząsteczce 6 albo większą liczbę atomów węgla.

Henkel & Cie., G. m. b. H.

Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.