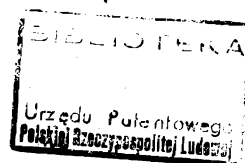


Warszawa, 26 marca 1934 r.

COTc 41/02

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19580.

Kl. 12 o, 5/09.

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

Sposób wytwarzania środków zmiękczających, zwilżających i emulgujących o budowie eterowej.

Zgłoszono 21 października 1932 r.

Udzielono 18 stycznia 1934 r.

Pierwszeństwo: 29 grudnia 1931 r. (Niemcy).

Swierdzono, iż można wytwarzać cenne organiczne związki, jeśli na nasycone lub nienasycone alifatyczne związki, zawierające 8 atomów węgla w cząsteczce, albo hydroaromatyczne związki, które posiadają jedną lub dwie grupy hydroksylowe lub merkaptanowe, działa się tlenkami 1,2-propylenu, w których reszta metylowa podstawiona jest grupą zdolną do reakcji. Tworzą się przytem etery tlenowe lub siarkowe.

Jako związki, zawierające grupy hydroksylowe lub merkaptanowe, można wymienić wyższe kwasy tłuszczowe, ponadto alkohole parafinowe oraz alkohole nftenowe i żywiczne. Związki wyjściowe mogą być podstawione najróżniejszymi grupami, o ile te nie biorą udziału w reakcji. Reakcji

można poddawać również wielowartościowe alkohole oraz pochodne kwasów tłuszczowych, zawierające grupy hydroksylowe lub merkaptanowe, o ile kwasy te zawierają w cząsteczce więcej niż 8 atomów węgla. Jako tlenki 1,2-propylenu z podstawioną resztą metylową można wymienić epichlorohydrynę, epibromohydrynę, glicyd, tioglicyd $CH_2 SH \cdot CH \cdot CH_2$ i wiele innych.

$$\searrow O \swarrow$$

Reakcję można również prowadzić w obecności środków przyspieszających reakcję, np. kwasu siarkowego.

Produkty reakcji można stosować jako środki zmiękczające oraz do wyrobu innych technicznie ważnych produktów.

Przykład I. 372 części wagowych do-

dekanolu-1 miesza się z 92 częściami epichlorohydryny i po dodaniu około 10 części objętościowych stężonego kwasu siarkowego ogrzewa się kilka godzin na łaźni wodnej. Celem usunięcia kwasu siarkowego masę reakcyjną zadaje się nadmiarem suchego węglanu baru i sączy. Z przesączu przez destylację w próżni otrzymuje się z dobrą wydajnością eter γ -chloro- β -oksypropylowo-dodecylowy. Wrze on przy $193^{\circ}\text{--}195^{\circ}\text{C}$ przy 13,5 mm Hg, tworząc bezbarwny, na zimno zestalający się olej.

Przykład II. Mieszaninę 463 części wagowych epichlorohydryny i 1001 części wagowych cykloheksanolu ogrzewa się po ostrożnem zadaniu 36 częściami stężonego kwasu siarkowego przez 8 godzin na łaźni wodnej. Produkt reakcyjny przemycza się rozcieńczonym roztworem sody i następnie wodą aż do obojętnej reakcji i następnie suszy przy pomocy Na_2SO_4 . Z płynnego produktu reakcyjnego oddestylowuje się w pierw nadmiar cykloheksanolu w próżni. Uzyskany eter γ -chloro- β -oksy-*n*-propylo-wo-cykloheksylowy wrze przy $128^{\circ}-130^{\circ}C$ przy 12 mm Hg.

Przykład III. 101 części wagowych dodecylomerkaptanu i 46 części wagowych epichlorohydryny ogrzewa się z 0,2 częściami stężonego kwasu siarkowego przez 8 godzin do 120°C. Produkt oczyszczony przez mycie wodą i frakcjonowaną destylację w próżni przedstawia lekko brązowo zabarwiony olej, wrzący przy 12 mm próżni przy 210° ÷ 220°C.

Przykład IV. 130 części wagowych mieszaniny merkaptanów naftylenowych, wrzących przy 2 mm *Hg* przy 100°÷185°C, ogrzewa się z 40 częściami wagowymi epichlorohydryny i 0,5 częściami stężonego kwasu siarkowego w ciągu 8 godzin do 120°C. Produkt przemywa się wodą i oczyszcza przez frakcjonowaną destylację w próżni. Produkt reakcyjny jest rzadko-
płynnym brunatnym olejem, wrzącym przy 175°÷225°C i 2 mm *Hg*.

Przykład V. 45 części wagowych tioglicydu ogrzewa się z 93 częściami wagowymi alkoholu dodecyłowego i 0,2 częściami stężonego kwasu siarkowego w ciągu 10 godzin do 120°C. Produkt reakcji przemawia się wodą. Przedstawia on lepłą brązową masę, która wykryształizowuje po dłuższem staniu na zimno.

Przykład VI. W 186 częściach wagowych alkoholu dodecylowego rozpuszcza się 0,25 części wagowych sodu metalicznego. Następnie dodaje się powoli 74 części wagowe glicydu przy 75°C, dobrze mieszając. Następnie ogrzewa się jeszcze przez kilka godzin do 120°C i czyści produkt reakcji przez mycie wodą i frakcjonowaną destylację w próżni. Otrzymuje się białą masę krystaliczną o punkcie topnienia 51°C, wrzącą przy 165° ÷ 175°C przy 2 mm Hg.

Przykład VII. 70 części wagowych 1,10-dwuoksydekanu i 75 części wagowych epichlorohydryny ogrzewa się z 5 częściami stężonego kwasu siarkowego przez 6 godzin do 120°C. Po wymyciu wodą i oddestylowaniu nieprzereagowanego materiału wyjściowego w próżni przy 2 mm Hg pozostaje produkt reakcyjny w postaci lekko brązowo zabarwionego gęstego oleju.

Przykład VIII. 100 części wagowych alkoholu dodecylowego miesza się z 100 częściami wagowymi epichlorohydryny i po dodaniu około 5 części wagowych stężonego kwasu siarkowego ogrzewa przez kilka godzin na łaźni wodnej. Produkt reakcji przemywa się celem usunięcia kwasu siarkowego roztworem dwuwęglanu sodu do reakcji obojętnej. Produkt składa się prócz wymienionego w przykładzie I eteru γ -chloro- β -oksy-propylowo-dodecylowego również z eteru γ -chloro- β -(γ -chloro- β -oksy-propylooksy) - propylowo - dodecylowego. Prócz tego produkt reakcji zawiera jeszcze inne produkty kondensacji.

Przykład IX. Do 186 części wagowych alkoholu dodecyłowego, w którym rozpu-

szczono 0,2 części wagowe sodu, wkrapla się powoli w ciągu kilku godzin 740 części glicydu przy 180°C. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się tak długo przy tej temperaturze, aż oziębiona próba rozpuści się w wodzie. Produkt przedstawia lekko zabarwioną mazistą masę, która daje w wodzie roztwór dobrze pieniający się i zwilżający. Produkt można stosować np. jako środek rozpraszający dla barwników nierozpuszczalnych w wodzie, jak indygo.

Przykład X. 186 części wagowych alkoholu dodecyłowego, w którym rozpuszczono 0,25 części wagowych sodu, zadaje się przy 170°–180° 1500 częściami wagowymi glicydu, który dodaje się stopniowo w ciągu około 6 godzin. Po ogrzewaniu przez 1 godzinę do 175°C nie daje się z masy reakcyjnej prawie oddestylować już glicyd w próżni. Produkt końcowy, żółty, o dużej lepkości, jeszcze przezroczysty, rozpuszcza się łatwo w wodzie, daje płyn pieniający się o dużej zdolności rozpraszającej.

Przykład XI. 242 części wagowe alkoholu heksadecylowego przemienia się, jak opisano w przykładzie X, z 1500 częściami wagowymi glicydu. Żółty, już nie przejrzysty produkt rozpuszcza się nieco trudniej, niż produkt z przykładu X.

Przykład XII. 270 części wagowych alkoholu oktodecyłowego przemienia się, jak opisano w przykładzie X, z 1500 częściami wagowymi glicydu. Otrzymuje się produkt podobny do mydeł smarnych, o barwie żółtej.

Przykład XIII. 190 części wagowych mieszaniny alkoholi oktyłowego, decylowego, dodecyłowego i tetradecylowego przemienia się z 1500 częściami wagowymi gli-

cydu w warunkach, opisanych w przykładzie X. Żółty, przejrzysty, o dużej lepkości produkt daje z wodą łatwo roztwory.

Przykład XIV. 82 części wagowe mieszaniny alkoholi naftenowych, w której rozpuszczono około 1 części wagowej sodu, przemienia się przy 160° – 170°C w ciągu 5 – 6 godzin z 750 częściami wagowymi glicydu. Masę ogrzewa się następnie jeszcze przez 1 godzinę do 170°C. Jednorodny żółty produkt rozpuszcza się w wodzie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania środków zmiękczających, zwilżających i emulgujących o budowie eterowej, znamieny tem, że na nasycone lub nienasycone alifatyczne związki, zawierające ponad 8 atomów węgla w cząsteczce, albo hydroaromatyczne związki, które zawierają 1 lub 2 grupy hydroksylowe lub merkaptanowe, działa się tlenkami 1,2-propyleny, których reszta metylowa podstawiona jest grupą zdolną do reakcji, ewentualnie w obecności środków przyspieszających reakcję.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako pochodną tlenku propyleny stosuje się epichlorohydrynę.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako pochodną tlenku propyleny stosuje się glicyd.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako materiały wyjściowe stosuje się wyjściowe związki, podstawione innymi grupami nie biorącymi udziału w reakcji.

Henkel & Cie G. m. b. H.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.