



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134487**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> C 01 B 17/66 // D 06 L 3/10  
D 06 P 1/673, D 21 C 9/10

(21) Patensøknad nr. 3492/73  
(22) Inngitt 06.09.73  
(23) Løpedag 06.09.73

(41) Alment tilgjengelig fra 11.03.74  
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 12.07.76

(30) Prioritet begjært 08.09.72, Storbritannia, nr. 41846/72

(54) Oppfinnelsens benevnelse Stabilisert, i alt vesentlig vannfri ditionittholdig blanding, særlig for bruk som reduksjonsmiddel og blekemiddel.

(71)(73) Søker/Patenthaver THE BRITISH OXYGEN COMPANY LIMITED,  
Hammersmith House,  
London W6 9DX,  
England.

(72) Oppfinner ROLAND ALBERT LEIGH,  
Harrogate, Yorkshire,  
England.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse angår stabiliserte, i alt vesentlig vannfrie blandinger inneholdende ditionitt.

Vandige oppløsninger av ditionitt har utstrakt anvendelse i tekstilindustrien og treforedlingsindustrien som blekemidler, reduksjonsmidler for kypefargestoffer og som destruksjonsmidler for fargestoffer som inneholder azo-bindinger. Ditionitten lagres vanligvis i fast form til den skal brukes. Kommersiell, pulverisert, vannfri natriumditionitt er stabil for lange perioder i tørr luft, men dekomponeres i nærvær av vann eller vanndamp. Vannet danner først et dihydrat med ditionitten, denne reaksjonen utvikler varme. Dette dihydratet oksyderes meget lett av atmosfærisk oksygen, også denne reaksjon er eksoterm. Hvis ikke varmen som utvikles av disse to reaksjonene fjernes raskt, får man en tredje eksoterm reaksjon, nemlig at saltet dekomponeres spontant mens det dannes svoveldioksyd, tiosulfat, bisulfitt og svovel. Det kan frigjøres en så stor varmemengde under denne reaksjonen at blandingens temperatur overskrider antennespunktet for svovel, slik at blandingen til slutt begynner å brenne. Siden ditionitt ofte anvendes på steder med høy fuktighet, er denne tendens til antennelse et alvorlig problem som har medført en rekke branner i fargerier og sliperier for tremasse.

Det er kjent at antennbarheten for ditionitt kan senkes ved tilblending av tilsatsstoffer, hvor det er blitt foreslått en rekke, som f.eks. i britisk patent nr. 1.259.121, hvor det anføres at man kan bruke en kationisk, amfotær eller ikke-ionisk overflateaktiv substans. Disse allerede kjente tilsatsstoffer, som vanligvis har vært vannoppløselige, varierer i virkemåte og effektivitet. Noen virker bare som inerte

**134487**

fortynnere, idet de senker temperaturen når materialet dekomponeres. Andre inhiberer det første eller senere trinn i dekomponeringen uten at man kjenner virkemåten. Det er begrenset hvor meget stabilisator som kan tilsettes fordi stabilisatoren i seg selv har en skadelig virkning på den prosess hvor ditionitten skal brukes. Således er det, til tross for mange kjente stabilisatorers effektivitet, et behov for et kommersielt, stabilisert ditionittprodukt som man vet ikke selvantenner under ekstreme betingelser, som f.eks. når ditionitten blir våt ved et uhell, og deretter dekkes med et nytt lag tørr ditionitt slik at dekomponeringsvarme samles opp inne i materialet. Av denne grunn er det fremdeles vanlig å pakke, transportere og lagre natriumditionitt i enheter på 50 - 100 kg til tross for de åpenlyse fordeler ved å bruke bulk.

Det vest-tyske off.skr. 1.943.459 angir at alifatiske aminer som inneholder minst en alkylgruppe og 5 eller flere karbonatomer, kan anvendes som stabilisatorer for natriumhydrosulfitt (ditionitt). Det blir også angitt at kvaternære ammoniumsalter, som oktyltrimetylammoniumklorid kan brukes på samme måte, skjønt det ikke nevnes andre kvaternære ammoniumsalter, og det eneste kvaternære ammoniumsalt det gis eksempel på er et høyere alkyl/trimetylammoniumklorid.

Det er nå oppdaget at karboksylsyresalter av primære, sekundære eller tertiære aminer er mer effektive stabilisatorer for metalliske ditionitter enn de aminer og kvaternære ammoniumforbindelser som er nevnt i den foran nevnte tyske publikasjon. Denne forskjell i effektivitet som stabilisator vises ved en forbedret prøvemethode som vi har funnet opp, denne simulerer ekstreme betingelser som vanligvis får ditionitten til å dekomponere, hvor de fleste allerede kjente stabilisatorer har vist seg ikke å være effektive. Denne forskningsmetode er beskrevet i det følgende.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en stabilisert, i alt vesentlig vannfri ditionittholdig blanding, særlig for bruk som reduksjonsmiddel og blekemiddel, kjennetegnet ved at den foruten et metall-ditionitt inneholder som stabilisator et karboksylsyresalt av et primært, sekundært eller tertiært amin, hvor minst en av hydrokarbongruppene har 5 eller flere C-atomer, i en mengde på 0,02 - 10

vekt-% beregnet på ditionitt.

Blant mulige alkylaminer kan nevnes primære aminer som amylaminer, cykloheksylamin, 1,3-dimetylbutylamin, heksylamin, 2-aminoheptan, 2-amino-4-metylheksan, 1,4-dimethylpentylamin, heptylamin, 2-etylheksylamin, oktylamin, 1-cyklopentyl-2-aminopropan, 1,1,3,3-tetrametylbutylamin, decylamin, dodecylamin, tetradecylamin, kokosamin, talgamin, hydrogenert talgamin, cetylamin, stearylamin, dokosylamin, bomullsfrøamin, oleylamin, laurylamin, palmitoleylamin, linoleylamin, myristoleylamin, palmitylamin, margarylamin og lignende; sekundære aminer som diamylaminer, didodecylamin, ditetradecylamin, diheksadecylamin, dioktadecylamin, dikokosamin, dihydrogenert talgamin, di(oktadecenyl-oktadecadienyl)amin, di(eikosyl-docosyl)amin, dicykloheksylamin, bis(1,3-dimetylbutyl)amin, bis(2-etylheksyl)amin, bis(1-etyl-3-methylpentyl)amin, propylaurylamin, metyloleylamin, metyloktylamin, dioktylamin, distearylamin og lignende, tertiære aminer som triamylaminer dimetyloktylamin, dimetylaurylamin, dimetylstearylamin, dimetyldocosylamin, trioktylamin, tridodecylamin, trikokosamin, isooktyldikokosamin, trihydrogenert talgamin, N-metyl-dihydrogenert talgamin, N,N-dimetylheksadecylamin, N,N-dimetyloktadecylamin, N,N-dimetylkokosamin, N,N-dimetyl(oktadecenyl-oktadecadienyl)amin, N,N-dimetyl-hydrogenert talgamin og lignende, og diaminer som N-oktyl-etylendiamin, N-stearylpropylendiamin, N-oktadecenyltrimetylendiamin, N-kokos-trimetylendiamin, N-talg-trimetylendiamin og N-(oktadecenyl-oktadecadienyl)trimetylendiamin. Det kan også brukes alkylpropylendiaminer, slik som "Duomeens" og "Armeens".

Foretrukne aminer er slike som gir faste, vannoppløselige karboksylatsalter som kokos-, lauryl-, palmitoleyl- og talgaminer, fordi slike stoffer kan være fordelaktige ved noen anvendelser av ditionitt som i farge- eller strippeoperasjoner hvor uoppløselighet i vann ikke kan aksepteres.

Karboksylsyren skal fortrinnsvis være en alifatisk syre, skjønt aromatiske syrer som benzoesyre og ftalsyre kan anvendes. Naften-, naftalen- og acenaftalenkarboksylsyre kan også brukes. Lavere alifatiske karboksylsyrer som maursyre, eddiksyre, propionsyre, smørsyre og pentansyre, og tobasiske syrer som ravsyre, glutarsyre, adipinsyre og oljesyre er særlig fordelaktige. Eddiksyre er mest fordelaktig. Blant foretrukne

134487

4

karboksylatsalter for dette bruk er salter med varebetegnelsen "Armac S" og "Duomacs".

Den mengde stabilisator som anvendes i de nye produktene avhenger av dennes effektivitet og av ønsket levetid og lagringsbetingelsene for produktet. De nye produktenes stabilitet er vanligvis større enn for de allerede kjente ditionitt-produkter, og kan variere innen vide grenser, i enkelte tilfeller kan et stabilisert produkt inneholde så lite som 0,02 vekt-% stabilisator. I andre tilfeller kan det være nødvendig å anvende opp til 5 % eller i ekstreme tilfeller 10 %, på samme basis. Vanligvis anvendes det konsentrasjoner på fra 0,2, eller oftere 0,5 % til 3 %, og særlig konsentrasjoner på 1 - 2%. En stabilisators effektivitet kan måles ved en standardisert metode hvor overflaten på en mengde stabilisert ditionitt fuktes med vann, hvorefter man dekker den fuktige overflate med en ny mengde ditionitt og måler temperaturstigningen.

Stabilisatorene i denne oppfinnelse er for det meste faste stoffer, og er derfor lette å blande med ditionitt ved kjente metoder. Det skal blandes så godt som mulig. I enkelte tilfeller er stabilisatorene myke eller seige, lavtsmeltende faste stoffer, de kan da blandes med ditionitt som er løst opp i et organisk oppløsningsmiddel, f.eks. isopropanol, som deretter dampes av eller destilleres av. Alternativt kan stabilisatoren blandes med ditionitten i form av en smelte. Stabilisatoren kan også blandes inn i ditionitten i et av de siste fremstillings-trinn for denne, i stedet for å blandes med ferdig fremstilt ditionitt. F.eks. kan en filterkake av ditionitt som inneholder alkohol, blandes med en alkoholisk oppløsning av stabilisatoren før den tørkes i en roterende vakuuminndamper. Alternativt kan stabilisatoren løses opp i eller dispergeres i en oppløsning eller oppslemming av ditionitt før den dampes inn til tørrhet. Det kan tilsettes et middel som gir flytegenskaper slik som natriumfosfat eller et natriumsalt av en kondensert fosforsyre, natriumkarbonat, natriumbikarbonat, natriumbenzoat, EDTA eller fortrinnsvis urea, men dette er vanligvis ikke nødvendig.

Oppfinnelsen anvendes særlig til stabilisering av natriumditionitt, men andre metalliske ditionitter, som kalium-,

kalsium- eller sink-ditionitt kan stabiliseres på samme måte. Oppfinnelsen kan også anvendes til å stabilisere ditionittprodukter med lav styrke, som f.eks. natriumditionittprodukter som inneholder 50 - 90 %  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

De nye produkter kan brukes i enhver sammenheng hvor man vanligvis bruker ditionitt, f.eks. i kypefarging og trykking, i stripping av farger fra tekstiler, ved reduktiv rensing av fargede fibre, og til bleking av tekstiler og papirmasser.

Oppfinnelsen belyses av følgende eksempler hvor de forskjellige stabilisatorers effektivitet ble undersøkt ved følgende metode:

100 g av en blanding av natriumditionitt og potensiell stabilisator hvor blandingsforholdet er kjent, anbringes i en 250 ml termos, og tilsettes 7 ml destillert vann i løpet av 1 minutt ved hjelp av en doseringspumpe. Blandingen omrøres kontinuerlig under tilsatsen. For å måle temperaturendringene på forskjellige steder i blandingen, settes det deretter seks termoelementer inn i termosen. Disse termoelementer er koblet til et seks-punkts potensiometer med skriver. Etter 3 min. tilsettes det ytterligere 100 g av ditionittblandingen, og blandingsens temperatur måles til den igjen når omgivelsenes temperatur.

Flere av de nye stabilisatorer ble undersøkt på denne måten (se tabell I). I samtlige forsøk steg blandingsens temperatur til ca. 130 - 140°C i løpet av 1 - 3 timer, og deretter sank den gradvis til omgivelsenes temperatur.

Eksempelene som ble utført etter ovennevnte metode er gjengitt i detalj i tabell I. Det siste eksempel er tatt med som sammenligningsgrunnlag, her brukes det et amin i stedet for et salt som stabilisator.

Tabell I

| Stabilisator                          | Konsentrasjon<br>for stabili-<br>serende produkt<br>(vekt-%/vekt) | Målt virkning på temperaturen                                                                                        |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Et talgamin-<br>acetat<br>("Armac I") | 2 %                                                               | Temperaturen steg til 139°C i løpet av 1 1/4 time, og sank gradvis til omgivelsestemperatur. Ingen lokal antennelse. |

134487

Tabell I (forts.)

|                                           |     |                                                                                                                          |
|-------------------------------------------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Et kokosnøtt-aminacetat ("Armac C")       | 2 % | Temperaturen steg til 139°C i løpet av 1 time, 20 min. og sank gradvis til omgivelsestemperatur. Ingen lokal antennelse. |
| Stearylaminacetat ("Armac S")             | 2 % | Temperaturen steg til 133°C i løpet av 1 time, 25 min. og sank gradvis til omgivelsestemperatur. Ingen lokal antennelse. |
| Stearylaminacetat *                       | 6 % | Temperaturen steg til 129°C i løpet av 1 time og sank gradvis til omgivelsestemp. Ingen lokal antennelse.                |
| Oleylaminacetat ("Armac O")               | 2 % | Temperaturen steg til 132°C i løpet av 1 time, 20 min. og sank gradvis til omgivelsestemperatur. Ingen lokal antennelse. |
| Et sekundært oleylaminacetat ("Duomac O") | 2 % | Temperaturen steg til 143°C i løpet av 1 time, 35 min. og sank gradvis til omgivelsestemperatur. Ingen lokal antennelse. |
| Et sekundært talgaminacetat ("Duomac T")  | 2 % | Temperaturen steg til 149°C i løpet av 1 time, 25 min. og sank gradvis til omgivelsestemperatur. Ingen lokal antennelse. |

\* Svak natriumditionitt (60-70 %  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), tilsats av 6 ml vann i stedet for de vanlige 7 ml.

(Sammenligning)

|                                                                 |     |                                                                                  |
|-----------------------------------------------------------------|-----|----------------------------------------------------------------------------------|
| Et sekundært amin som fås fra hydrogenerert talg ("Armeen 2HT") | 2 % | Temperaturen steg til 129°C på 55 min., så raskt til 400°C, hvor prøven tok fyr. |
|-----------------------------------------------------------------|-----|----------------------------------------------------------------------------------|

#### P a t e n t k r a v

1. Stabilisert, i alt vesentlig vannfri ditionitt-holdig blanding, særlig for bruk som reduksjonsmiddel og blekemiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at den foruten et metall-ditionitt inneholder som stabilisator et karboksylsyresalt av et primært, sekundært eller tertiært amin hvor minst en av hydrokarbongruppene har 5 eller flere C-atomer, i en mengde på 0,02 - 10 vekt-% beregnet på ditionitt.

2. Blanding som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at aminet inneholder blandede alkyl-, aryl-, alkylaryl- og/eller aralkylgrupper.

3. Blanding som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e -  
r i s e r t v e d at aminet er av en type som gir faste,  
vannoppløselige karboksylatsalter.