

# URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31192

Kl. 12 o, 23/01

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. -G., Wuppertal-Elberfeld 107c #39/06

## Sposób wytwarzania środków do uszlachetniania futer, włosów i wyrobów włókienniczych wszelkiego rodzaju

Zgłoszono 28 stycznia 1938

Udzielono 19 listopada 1942

Pierwszeństwo: 11 lutego 1937 (Niemcy)

Łatwo rozpuszczalne sole potasowcowe alifatycznych kwasów jednokarbonowych stanowią, jak wiadomo, zwykłe mydła do prania. Posiadają one szereg wad, ponieważ z jednej strony bardzo łatwo ulegają rozkładowi z wytwarzaniem kłaczków pod działaniem kwasów, np. kwasu siarkowego, a z drugiej strony w obecności substancji stanowiących o twardości wody, jak soli wapnia, magnezu itd., tworzą kłaczkę wytwarzając nierozpuszczalne mydła wapniowcowe. Podobne wady wykazują zwykłe mydła do prania również wówczas, gdy stosuje się je jako środki ożywiające barwę, środki zmiękczające, wypełniające, zwilżające, pieniące, czyszczące i emulgujące, do traktowania futer, włosów lub

wszelkiego rodzaju wyrobów włókienniczych, jak wełny, jedwabiu, bawełny, lnu, jedwabiu sztucznego, wełny błonnikowej itd. Proponowano więc mydła zastąpić innymi substancjami, które by działały jak znane mydła, lecz nie posiadały wyżej wspomnianych wad, jak np. rozpuszczalnymi w wodzie związkami alifatycznymi. W tym celu proponowano stosowanie kwasu sulfonowego, wytworzonego z alkoholu cetylowego poprzez jego jodek i merkaptan. Ten materiał wyjściowy wykazuje jednak tę niedogodność, iż jest drogi i znajduje się na rynku w ilości ograniczonej. Ponadto prowadzenie chemicznej przemiany poprzez jodek jest stosunkowo kosztowne.

Wynalazek niniejszy ma na celu wy-

tworzenie środków do uszlachetniania futer, włosów i wyrobów włókienniczych z materiału tańszego niż alkohol cetylowy. Sposób ten polega na tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się surową lub oczyszczoną ropę naftową lub jej poszczególne frakcje, jak np. naftę; ten materiał wyjściowy poddaje się chlorowcowaniu, a zwłaszcza chlorowaniu, a produkty chlorowcowania przeprowadza się najpierw w merkaptany lub siarczki, a następnie przez utlenianie w sulfokwasy i (albo) w produkty o niższym stopniu utlenienia.

W tym celu ropę lub jej frakcje chloruje się, a najkorzystniej chloruje taką ilością chloru, aby można było otrzymać przeważnie jednochlorki węglowodorów parafinowych.

W celu obliczenia potrzebnej do chlorowania ilości chloru należy określić w przybliżeniu ciężar cząsteczkowy ropy lub jej frakcji, jak np. nafty, na podstawie jej punktu wrzenia. Przy chlorowaniu należy baczyć, aby temperatura nie przekroczyła 40°C.

Produkt chlorowania traktuje się następnie wodorosiarczkiem sodu ( $NaHS$ ) lub siarczkiem sodu ( $Na_2S$ ). Otrzymane merkaptany lub siarczki utlenia się następnie za pomocą silnego środka utleniającego, jak np. kwasu azotowego.

Utlenianie należy prowadzić, dobierając stężenie środka utleniającego, w takiej temperaturze, aby wytwarzały się w ilości przeważającej czyste sulfokwasy.

Można jednak utlenianie prowadzić w ten sposób, iż obok sulfokwasów będą się tworzyły dwusiarczki. W tym celu należy odpowiednio zmniejszyć stężenie środka utleniającego lub obniżyć temperaturę reakcji.

Wykryto ponadto, że produkty chlorowcowania, a zwłaszcza chlorowania, można bezpośrednio przeprowadzać w pożądaną sulfokwasę alifatyczną traktując je, zwłaszcza w temperaturze podwyższonej i pod

ciśnieniem, siarczynami potasowców. Przy tym otrzymuje się odpowiednie sulfoniany potasowcowe.

Przykład I. Chlorowaną naftę, otrzymywaną przez wprowadzanie chloru do technicznej frakcji ropy naftowej, wrzącej w temperaturze 160—280°C, przeważnie w postaci związku jednochlorowcowego, zawierającego 21 część wagową chloru, miesza się w ilości 2 kg z roztworem alkoholowym wodorosiarczku potasu, otrzymanym przez rozpuszczenie 1,5 kg wodorosiarczku potasu w 5 l alkoholu denaturowanego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 5 godzin pod chłodnicą zwrotną do wrzenia, po czym oddziela się oleiste merkaptany z wydajnością prawie równą ilościowo teoretycznej od alkoholowej cieczy. 1,9 kg tak otrzymanych merkaptanów traktuje się ogrzewając pod chłodnicą zwrotną 8 kg 30%-owego kwasu azotowego, aż do zniknięcia oleju. Tak otrzymany wodny roztwór odparowuje się w celu usunięcia wody i związków nitrozowych, które odzyskuje się z powrotem. Otrzymany produkt stanowi półstałą, zawierającą kryształę jasnobrunatną masę rozpuszczalną w wodzie i zawiera pożądaną sulfokwasę.

Przykład II. 1,9 kg merkaptanów, otrzymywanych według przykładu I, miesza się z 15 kg rozcieńczonego 15%-owego kwasu azotowego i ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4—5 godzin. Wytworzony jasnożółty olej, pływający na powierzchni, oddziela się w rozdzielaczu od warstwy wodnej i otrzymuje się w przeważającej ilości produkt o pożądanym niższym stopniu utlenienia, zwłaszcza w postaci dwusiarczków. Można je przemyć wodą i wysuszyć nad chlorkiem wapnia.

Produkty zawarte w wodnej warstwie odparowuje się, jak podano w przykładzie I, aby odpędzić wodę i lotne produkty nitrozowe. Pozostałość stanowią sulfokwasy takie same, jak opisane w przykładzie I.

Przykład III. 2 kg nafty chlorowanej

według przykładu I miesza się z 13 kg roztworu siarczynu sodowego, zawierającego 1,3 kg  $Na_2SO_3$ , i mieszaninę tę ogrzewa się w autoklawie w ciągu 10 godzin do temperatury 150°—160°C. Nieprzereagowane produkty chlorowania nafty, tworzące górną warstwę traktowanej cieczy, oddziela się w rozdzielaczu od składników zawartych w warstwie wodnej i, ewentualnie, same lub w mieszaninie z nowymi porcjami produktu chlorowania poddaje się ponownie obróbce. Oddzielona warstwa wodna zawiera pożądane sulfokwasy w postaci soli sodowej i może być odparowana do sucha. Produkty chlorowania frakcji ropy naftowej, a zwłaszcza nafty, można przeprowadzać w odpowiednie sole potasowe sulfonianów za pomocą siarczynu potasu lub amonu.

Przykład IV. 1 kg merkaptanów, otrzymywanych według przykładu I, miesza się z 28 l wody, do której uprzednio dodano 1,75 kg technicznego nadmanganianu potasu. Mieszaninę tę gotuje się w temperaturze nie przekraczającej 100°C, aż do zniknięcia części oleistych. Przemiana trwa w ogóle około 5 godzin. Czerwonawy roztwór, który zawiera niezużyty jeszcze nadmanganian potasu, miesza się na gorąco z potrzebną ilością kwasu szczawowego, aby rozłożyć pozostający w nadmiarze nadmanganian potasu. Wydzielony  $MnO_2$  oddziela się od roztworu przez odsączanie. Bezbarwny roztwór zawiera pożądane sulfokwasy w postaci soli potasowych i może być stężony przez odparowywanie.

Chociaż produkt wyjściowy, a mianowicie ropa naftowa i jej frakcje, nie są określoną substancją jednorodną, lecz stanowią one mieszaninę naturalną licznych węglowodorów parafinowych i węglowodorów do nich podobnych, okazuje się jednak, że pomimo to można otrzymywać przez sulfonowanie produkty końcowe, które zupełnie nadają się do zastosowania do rozmaitych celów technicznych. Jest to tym bardziej

rzeczą nadspodziewaną, iż w produktach wyjściowych znajdują się nie tylko zwykłe węglowodory parafinowe, a więc węglowodory stanowiące większy lub mniejszy odcinek szeregu homologicznego, lecz również drugorzędowe i trzeciorzędowe węglowodory parafinowe, a nawet nienasycone związki olefinowe, wreszcie należy również zaznaczyć, że wszystkie, a również amerykańskie ropy naftowe i ich frakcje, zawierają jednak pewną ilość związków aromatycznych.

Pomimo tego różnorodnego i zmiennego składu materiałów wyjściowych, jak wykazały liczne doświadczenia, można według wynalazku niniejszego otrzymywać przydatne w przemyśle jasnozabarwione produkty. W większości przypadków można otrzymywać produkty te z dużą wydajnością. Należy zwłaszcza zaznaczyć, że przy poszczególnych metodach sulfonowania, a zwłaszcza przez utlenianie odpowiednich merkaptanów, otrzymuje się również dwusiarczki względnie mieszaniny tychże, które wykazują szczególnie dobre działanie zwilżające. Jasnożółty produkt, stanowiący mieszaninę dwusiarczków otrzymywanych ropy naftowej lub jej frakcji, wykazuje bardzo znaczną odporność na kwasy.

Otrzymywane produkty nadają się do rozmaitych celów, do traktowania futer, włosów, wyrobów włókienniczych, jak wełny, jedwabiu, bawełny, lnu, jedwabiu sztucznego wełny błonnikowej itd. Można je stosować w tym celu jako środki ożywiające barwę, zmiękczające oraz wypełniające. Posiadają one w większej części zdolność zwilżania i pienienia się, dzięki czemu nadają się do zastosowania również i w innych gałęziach przemysłu. Posiadają one duże właściwości jako środki czyszczące oraz jako środki emulgujące. Również wykazują one godną uwagi zdolność do rozszczepiania tłuszczów.

## Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania środków do uszlachetniania futer, włosów i wyrobów włókienniczych wszelkiego rodzaju, znamienny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się surową lub oczyszczoną ropę naftową lub jej poszczególne frakcje, jak np. naftę, które poddaje się chlorowcowaniu, a zwłaszcza chlorowaniu, i produkty chlorowcowania, a zwłaszcza chlorowania, przeprowadza się najpierw w merkaptany lub siarczki, a następnie przez utlenianie w

sulfokwacy i (albo) w produkty o niższym stopniu utlenienia.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że otrzymane produkty chlorowcowania przemienia się przez traktowanie za pomocą siarczynu potasowca w odpowiednie sulfoniany potasowcowe.

Vereinigte  
Glanzstoff-Fabriken A.-G.

Zastępca: M. Skrzypkowski  
rzecznik patentowy