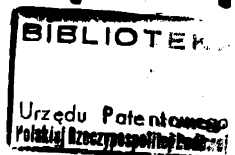


Warszawa, 20 sierpnia 1936 r. **2**

URZĄD PATENTOWY



C 11d 1/46

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23202.

Kl. 12 q, 6/01.

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

**Sposób wytwarzania kwasów aminokarbonowych, nadających się jako środki
do zwilżania, emulgowania, rozpraszania i czyszczenia.**

Zgłoszono 30 lipca 1935 r.

Udzielono 7 maja 1936 r.

Pierwszeństwo 31 lipca 1934 r. dla zastrz. 1; 8 czerwca 1935 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

Wykryto, że można wytworzyć technicznie w sposób prosty kwasy aminokarbonowe o dużym ciężarze cząsteczkowym, nadające się jako środki do zwilżania, emulgowania, rozpraszania i czyszczenia, alkylując przy azocie związki organiczne, zawierające pierwszorzędowe, drugorzędowe lub trzeciorzędowe grupy aminowe i co najmniej jedną resztę alifatyczną o co najmniej 6 atomach węgla w cząsteczce, albo jedną resztę cykloalifatyczną lub hydroaromatyczną o co najmniej jednym łańcuchu bocznym, zawierającym nie mniej niż 3 atomy węgla w cząsteczce, i dobierając przytem składniki w ten sposób, aby pro-

dukt ostateczny zawierał jedną lub większą liczbę grup karboksylowych.

W sposobie tym wchodzi w grę zwłaszcza aminy alifatyczne, alifatyczno-aromatyczne oraz pierwszorzędowe, drugorzędowe lub trzeciorzędowe aminy cykloalifatyczne, np. dodecyloamina, metylo-dodecyloamina, oksyetylooleoyloamina, dwuoksypropylo-dodecyloamina, heksylooktyloamina, dwuheksyloamina, dwumetyloheksyloamina, dwumetylododecyloamina, dwuoksyetylostearoyloamina, dwuetylooleoyloamina, dwuheksylometyloamina, trójkheksyloamina, metylolobenzylododecyloamina. Ponadto wchodzi w grę mieszaniny

amin, otrzymywane z wysokocząsteczkowych, występujących w naturze kwasów tłuszczowych lub ich estrów, jak kwasów tłuszczowych z pestek palmowych, oleju palmowego, oleju mianego, rycynowego, kwasów montanowych, kwasów karbonyowych, otrzymywanych przez utlenianie parafiny, lub utwardzone kwasy tłuszczowe z tranu. Poza tem nadają się produkty reakcji alkoholi, aldehydów, ketonów i związków pokrewnych o dużym ciężarze cząsteczkowym, np. obojętne produkty reakcji utleniania parafiny, z amonjakiem lub aminami pierwszorzędowymi. Jako materiał wyjściowy mogą również znaleźć z korzyścią zastosowanie w tym przypadku aminy hydroaromatyczne lub cykloalifatyczne, jak aminy, odpowiadające kwasowi abietynowemu lub kwasom naftenowym. Odpowiedniami aminami aromatycznymi alifatycznymi są np. C- lub N-dodecyloamilina i aminy podobne. Aminy wymienione mogą zawierać również inne podstawniki, np. grupy hydroksylowe lub karboksylowe, atomy chlorowcowe i t. d. Tego rodzaju aminami są np. glukamina, metyloglukamina, dodecyloglukamina, oktodecyloglukamina, metyldodecyloglukamina, kwas α -aminolaurynowy, α -aminostearynowy, heksadecyloiminodwuoctowy, α -dwumetyloaminomirystynowy, 10-dwumetyloaminostearynowy i substancje podobne.

Do przeprowadzenia sposobu powyższego stosuje się, o ile wspomniane materiały wyjściowe nie zawierają żadnej grupy karboksylowej lub tylko niedostateczną liczbę grup karboksylowych, zdolne do reakcji kwasy karbonowe, zwłaszcza alifatyczne, np. kwasy chlorowcokarbonowe, jak kwas jednochlorooctowy, β -chloropropionowy, bromobursztynowy; tak np. z metyldodecyloaminą i kwasu chlorooctowego otrzymuje się kwas metyldodecyloaminooctowy. Stosując aminę pierwszorzędową, np. dodecyloaminę, można reakcję przeprowadzić również w ten sposób, iż

oba atomy wodoru, związane z azotem, zostaną zastąpione resztą $-CH_2-COOH$.

Gdy materiał wyjściowy zawiera już grupy karboksylowe, wówczas poddaje się go przemianę zapomocą odpowiednich związków, bądź gdy obecny jest jeszcze wodor, związany z azotem, bądź gdy stosuje się np. kwas metyldodecyloaminooctowy lub stearyloiminodwuoctowy. Do tego celu stosuje się chlorek metylowy, chlorek etylowy, butylosiarczan sodowy, tlenek etylenowy, tlenek propylenowy, wieloglikol, wielogliceryna, kwas chloroetanosulfonowy, chlorek benzyłowy, kwas sulfonowy chlorku benzyłowego, bromobenzen i t. d.

Produkty, otrzymywane według sposobu niniejszego, można z wielką korzyścią stosować jako środki do zwilżania, prania, czyszczenia lub jako środki dyspersyjne w przemyśle włókienniczym, skórzanym, papierniczym i w innych gałęziach przemysłu, np. jako środki do tępienia szkodników, środki lecznicze; zwłaszcza można je stosować do wszelkiego rodzaju czyszczenia oraz do prania wełny, jak również i bawełny, np. do prania bielizny. Nadają się one ponadto do rozpraszania mydeł wapniowych, przede wszystkim również jako dodatki do dowolnych kąpieli farbiarskich, w których powodują one często zwiększenie rozpuszczalności barwników, do równomiernego barwienia nawłók i wyrównywania zabarwień. Opisanych produktów można używać również do namydlenia dodatkowego, jak również do polepszenia odporności na tarcie niektórych zabarwień. Nadają się one także jako dodatek do past drukarskich, jak również jako środki rezerwowe, a ponadto jako cenne dodatki podczas merceryzacji i ługowania, prowadzonego na gorąco i pod ciśnieniem, oraz foluszowania i jako środki zmiękczające do materiałów włókienniczych.

Produkty te można stosować zarówno same, jak i w mieszaninie ze sobą lub też

razem z innymi stosowanymi obecnie środkami do zwilżania, prania, rozpraszania i środkami podobnymi, np. czerwonym olejem tureckim, estrami kwasu siarkowego i alkoholi alifatycznych o dużym ciężarze cząsteczkowym, kwasami sulfonowymi związków alifatycznych lub aromatycznych o dużym ciężarze cząsteczkowym, np. produktami przemiany kwasów tłuszczowych i kwasów oksyalkylo- lub aminoalkylo-sulfonowych i substancyj podobnych. Można je ponadto stosować w mieszaninie z rozpuszczalnikami, jak czterochlorkiem węgla, cykloheksanolem, alkoholem benzylowym, eterem glikolowym i substancjami podobnymi, jak również razem z solami np. z solą glauberską, nadboranami, szkłem wodnym, sodą albo z koloidami ochronnymi, jak klejem, żelatyną, dekstryną, tragantem i t. d.

Przykład I. Do wodnego roztworu jednoclorooctanu sodowego, otrzymanego w temperaturze 20°C ze 100 części wagowych kwasu jednoclorooctowego i 43 części wagowych sody żrącej w mniej więcej 1000 częściach wagowych wody, dodaje się 199 części wagowych metyldodecyloaminy. Następnie mieszaninę tę ogrzewa się, mieszając stale, do temperatury wrzenia, przyczem tworzące się początkowo warstwy znikają całkowicie po upływie około 1½ godz. Wytwarza się z wydajnością w ilości teoretycznej kwas metyldodecyloaminooctowy w postaci soli sodowej, rozpuszczającej się łatwo w wodzie. Związek ten może znaleźć zastosowanie jako środek zmiękczający do jedwabiu sztucznego, np. w postaci 0,2%-owego roztworu wodnego.

Przykład II. Do roztworu wodnego soli sodowej kwasu jednoclorooctowego, wytworzonego w temperaturze pokojowej ze 100 części wagowych kwasu jednoclorooctowego i 43 części wagowych wodorotlenku sodowego w 1000 częściach wagowych wody, dodaje się w temperaturze

90°C 281 części wagowych metyloolejloaminy. Mieszaninę tę ogrzewa się, mieszając, pod koniec reakcji na kąpieli olejowej w ciągu około 2 godzin do temperatury 100°C, przyczem tworzy się szarzielona masa galaretowata, która po dalszym dodaniu 40 części wagowych sody żrącej (rozpuszczonej w 100 częściach wagowych wody) staje się płynna i przybiera barwę jasnożółtą. Wytworzona sól sodowa kwasu metyloolejloaminooctowego rozpuszcza się łatwo w wodzie. Otrzymany związek może znaleźć zastosowanie jako środek do foluszowania.

Przykład III. Do roztworu wodnego jednoclorooctanu sodowego, wytworzonego w temperaturze 20°C z 94,5 części wagowych kwasu jednoclorooctowego i 40 części wagowych ługu sodowego w 1000 częściach wagowych wody, dodaje się roztwór wodny 265 części wagowych dodecyloaminooctanu sodowego. Mieszaninę tę ogrzewa się stopniowo, mieszając, do wrzenia. Po upływie 2 godzin przemiana jest zakończona; tworzy się kwas dodecyloaminodwuoctowy w postaci soli sodowej. Otrzymany związek rozpuszcza się łatwo w wodzie. W celu wyosobnienia wolnego kwasu roztwór wodny soli sodowej, zadaje się kwasem solnym do odczynu wyraźnie kwaśnego przy próbie na kongo i zapomocą roztworu octanu sodowego nastawia na odczyn kwaśny przy próbie na lakmus. Kwas dodecyloaminodwuoctowy wydziela się z wydajnością ilościową teoretyczną w postaci osadu bezbarwnego, który po oddzieleniu roztworu suszy się. Otrzymany kwas wykazuje dużą zdolność krystalizacyjną i daje się łatwo przekrystalizować z alkoholu; topnieje w temperaturze 135 — 137°C i ulega rozkładowi w temperaturze 172 — 175°C.

Przykład IV. 120 części wagowych dodecyloaminooctanu sodowego zawieszają się w 1000 częściach wagowych wody i

wprowadza powoli strumieniem, mieszając słabo, w temperaturze 60 — 65°C 20 części wagowych tlenku etylenowego. Po upływie około 15 — 20 minut tlenek etylenowy zostaje pochłonięty i następuje rozpuszczenie materiału wyjściowego. Powstały roztwór odparowuje się do sucha i otrzymuje się przez przekrystalizowanie z alkoholu czysty oksyetylododecyloaminoocetan sodowy. Odznacza się on, w porównaniu z materiałem wyjściowym, większą rozpuszczalnością i większą odpornością względem ciał, powodujących twardość wody. Produkt ten nadaje się doskonale do prania bielizny.

Przykład V. 243 części wagowych kwasu dodecyloaminoocetowego zawiesza się w 900 częściach wagowych wody. Następnie do zawiesiny tej wlewa się roztwór 90 części wagowych cyjanianu potasowego (100%-owego) w 110 częściach wagowych wody destylowanej i odparowuje w naczyniu płaskim do sucha. Produkt reakcji stanowi dodecyloureidoocetan potasowy, który oczyszcza się przez przekrystalizowanie z alkoholu etylowego. Punkt topnienia = 86°C. Stanowi on bardzo dobry środek do prania.

Przykład VI. 230 części wagowych oksyetylododecyloaminy zadaje się w temperaturze 0°C stężonym roztworem, przygotowanym na zimno, zawierającym 110 części wagowych jednochloroocetanu sodowego. Temperaturę podnosi się powoli do 55 — 60°C, miesza w tej temperaturze w ciągu 1½ — 2 godzin, przyczem utrzymuje się jeszcze w ciągu ½ godziny w temperaturze 90 — 95°C. Otrzymuje się dodecylooksyetyloaminoocetan sodowy o takich samych właściwościach, jak produkt otrzymywany sposobem według przykładu IV.

Przykład VII. Do roztworu 104 części wagowych kwasu chloroocetowego i 100 części wagowych wody wprowadza się roztwór 129 części wagowych ługu sodo-

wego, o 40° Bé w 100 częściach wagowych lodu, dodaje 273 części wagowych jedno-oksyetylo-loroloaminy (jest to mieszanina zasad, otrzymana przez redukcję z nitrylu kwasu tłuszczowego z oleju z pestek palmowych, którą to mieszaninę traktuje się 1 molem tlenku etylowego w obliczeniu na każdy atom azotu) i ogrzewa w ciągu kilku godzin w temperaturze 40 — 50°C, poczem jeszcze w ciągu godziny w temperaturze 60 — 70°C i następnie zagęszcza.

Otrzymany w ten sposób jedno-oksyetylo-loroloaminoocetan sodowy można traktować środkami sulfonującymi, jak następuje: 200 części wagowych masy w rodzaju pasty, otrzymanej według powyższych danych, ugniata się z 200 częściami wagowymi jednowodzianu kwasu siarkowego. Otrzymany produkt, rozpuszczony w nieznacznej ilości wody lodowatej, zobojętnia się ługiem sodowym, przyczem wydziela się początkowo ług macierzysty, zawierający sole i kwas siarkowy. Pozostała część, w rodzaju balsamu, zobojętnia się ostatecznie względnie słabo alkalizuje dopóty, aż produkt osiągnie rozpuszczalność w wodzie, dając roztwór przezroczysty. Związek ten jest odporny w postaci roztworu alkalicznego na działanie wody twardej i posiada w znacznym stopniu zdolność pienienia się i prania, przy zakwaszeniu zaś, przeciwnie, osadza się, wskutek tworzenia się wewnętrznych, trudnorozpuszczalnych soli kwasu sulfonowego. Produkt ten nadaje się więc bardzo do stosowania, jako środek do czyszczenia w środowisku alkalicznym, zwłaszcza do prania bielizny. Daje się on szczególnie korzystnie stosować w twardej wodzie bez wytwarzania się godnych uwagi osadów soli nieorganicznych.

Zamiast skutecznie sulfonowanie za pomocą jednowodzianu kwasu siarkowego, można wykonywać je za pomocą znacz-

nie mniejszych ilości kwasu chlorosulfonowego, ewentualnie stosując jednocześnie rozpuszczalniki obojętne.

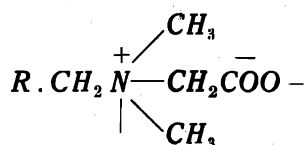
Przykład VIII. Roztwór 200 części wagowych kwasu jednochlorooctowego w 500 częściach wagowych wody zadaje się, ochładzając lodem, stężonym ługiem sodowym w takiej ilości, aby roztwór wykazywał odczyn słaboalkaliczny względem fenoloftaleiny. Następnie do powstałego roztworu dodaje się 90 części wagowych dodecyloaminy i miesza w ciągu około 4 godzin w temperaturze 80°C, przyczem należy baczyć, dodając ługu sodowego, aby odczyn był stale alkaliczny. Roztwór ten rozcieńcza się następnie zapomocą 1000 części wagowych wody i dodaje następnie 500 części wagowych stężonego kwasu solnego. Produkt reakcji krystalizuje przy ochładzaniu, poczem odsąca się go.

Przykład IX. 534 części wagowych oleyloaminy roztopia się i ogrzewa w temperaturze 70 — 90°C, następnie do tego stopu wkrapla się roztwór jednochlorooctanu sodowego w ciągu 1½ godz. Należy baczyć, aby w naczyniu reakcyjnym panował wyraźny odczyn alkaliczny przy próbie z fenoloftaleiną. Dopływ roztworu jednochlorooctowego przerywa się, gdy wzięta próbka produktu reakcji rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór przezroczysty. Wogóle do przygotowania niniejszej mieszaniny wystarcza 300 części wagowych kwasu jednochlorooctowego, który zobojętnia się w roztworze wodnym do odczynu alkalicznego przy próbie z fenoloftaleiną.

Wówczas wlewa się jednocześnie w temperaturze 60 — 70°C, mieszając, w ciągu godziny, 504 części wagowe siarczanu dwumetylowego i 400 części wagowych ługu sodowego o mocy 45°Bé. Mieszaninę tę miesza się w ciągu 10 godzin w temperaturze 60 — 70°C.

Przykład X. 275 części wagowych a-

miny o liczbie jodowej 67, otrzymanej z utwardzonego kwasu tłuszczowego, zawartego w tranie, stapia się i ogrzewa na kąpeli wodnej do temperatury 70 — 90°C. Do tej mieszaniny wkrapla się w ciągu godziny roztwór jednochlorooctanu sodowego dopóty, aż wzięta próbka rozpuści się w wodzie, dając roztwór przezroczysty. Należy utrzymywać stale, dodając ługu sodowego, alkaliczny odczyn mieszaniny przy próbie z fenoloftaleiną. Następnie produkt reakcji wprowadza się do bomby emalowanej o objętości 2½ litra wraz z 60 częściami wagowymi chlorometylu, poczem bombę ogrzewa się do temperatury 80 — 85°C. Gdy ciśnienie, wytworzone w bombie i wynoszące początkowo 5 — 8 atm, zniknie, mieszaninę nastawia się znów na odczyn alkaliczny przy próbie z fenoloftaleiną, jeszcze raz wprowadza do bomby 60 części wagowych chlorometylu i ogrzewa ponownie w temperaturze 80 — 85°C. Produkt reakcji posiada prawdopodobnie budowę następującą:

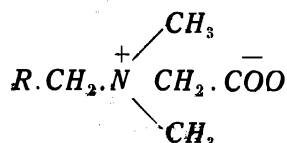


w którym to wzorze litera *R* oznacza reszty węglowodorowe utwardzonego kwasu tłuszczowego z tranu. Jest to więc betaina kwasu aminokarbonowego. Produkt reakcji jest rozpuszczalny w wodzie twardej i w wodzie, zakwaszonej kwasem mineralnym, dając roztwór przezroczysty.

Przykład XI. 100 części wagowych aminy, otrzymanej z kwasu naftenowego, ogrzewa się w temperaturze 70 — 90°C, poczem wkrapla się w ciągu godziny roztwór jednochlorooctanu potasowego dopóty, aż wzięta próbka rozpuści się w wodzie, dając roztwór przezroczysty. Należy przytem stale utrzymywać, dodając ługu, odczyn alkaliczny mieszaniny przy próbie z fenoloftaleiną. Następnie dodaje się w

temperaturze 60 — 70°C 126 części wagowych siarczanu dwumetylowego i 100 części wagowych ługu potasowego o mocy 45°Bé w ciągu godziny, poczem miesza jeszcze w ciągu 10 godz w tej samej temperaturze.

Przykład XII. 95 części wagowych aminy, wytworzonej z kwasu abietynowego, ogrzewa się do temperatury 80 — 90°C, wtrąca w ciągu godziny roztwór jednochlorooctanu sodowego dopóty, aż pobrana próbka rozpuści się w wodzie, dając roztwór przezroczysty, i wykaże odczyn alkaliczny przy próbie z fenoloftaleiną. Należy utrzymywać stale, dodając ługu sodowego, odczyn alkaliczny mieszaniny przy próbie z fenoloftaleiną. Następnie dodaje się w temperaturze 60 — 70°C 63 części wagowych siarczanu dwumetylowego oraz 50 części wagowych ługu sodowego o 45°Bé i miesza jeszcze w ciągu 10 godzin. Otrzymuje się produkt, rozpuszczający się w wodzie o twardości 20° (niemieckich) i dający roztwór przezroczysty. Produkt posiada prawdopodobnie wzór następujący:



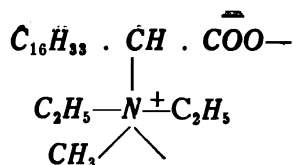
w którym litera *R* oznacza resztę węglowodorową kwasu abietynowego.

Przykład XIII. Do 70 części wagowych aminy, otrzymanej z utwardzonego tranowego kwasu tłuszczowego o liczbie jądowej 75, wprowadza się, mieszając, pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 75 — 85°C 22 części wagowych tlenu etylenowego i w ten sposób otrzymuje się aminę trzeciorzędową. W celu ułatwienia pochłaniania tlenu etylenowego do aminy dodaje się bardzo małe ilości ługu sodowego. Gdy zostanie pochłonięta obrażona ilość tlenu etylenowego, wlewa

się, mieszając, w temperaturze 75 — 85°C w ciągu 1 — 2 godzin roztwór 50 części wagowych kwasu jednochlorooctowego w 154 częściach wagowych ługu sodowego 14%-owego. Następnie mieszaninę reakcyjną dopełnia się wodą do 330 części wagowych i otrzymuje się w ten sposób produkt ciastowaty, łatwo rozpuszczający się i pieniący również w wodzie twardej, który nadaje się do różnych celów przemysłowych, np. w przemyśle włókienniczym jako środek do prania wełny.

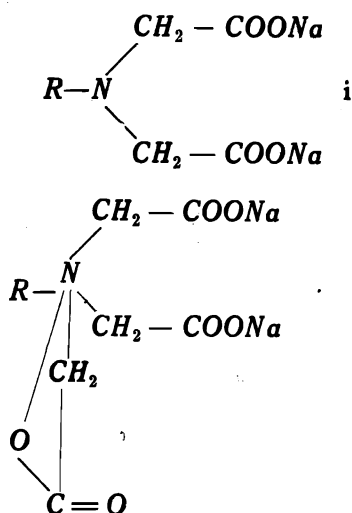
Przykład XIV. 54 części wagowych okta-decyloiminodwuoctanu sodowego traktuje się, mieszając stale, w temperaturze 60 — 70°C 18 częściami wagowymi siarczanu dwumetylowego i 15 częściami wagowymi ługu sodowego o mocy 40°Bé. Czas trwania reakcji wynosi 10 godzin.

Przykład XV. 363 części wagowych kwasu α-bromostearynowego rozpuszcza się w 292 częściach wagowych czystej, świeżo oddestylowanej dwuetyloaminy i ogrzewa, mieszając, pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin w temperaturze 70 — 90°C. Probka, wzięta po upływie tego czasu, rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór przezroczysty, który nie zmienia się również przy zakwaszeniu rozcieńczonym kwasem solnym lub octowym. Mieszaninę reakcyjną zadaje się 200 częściami wagowymi 40%-owego ługu sodowego i odparowuje. Pozostałość zarabia się 300 częściami wagowymi wody na pastę i wprowadza do niej, wlewając w temperaturze 60 — 70°C, w ciągu godziny 126 części wagowych siarczanu dwumetylowego i 100 części wagowych 40%-owego ługu sodowego. W temperaturze tej mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu 5 godzin i dopełnia wodą do 1000 części wagowych. Ciastowata masa, otrzymana w ten sposób, posiada 33⅓% substancji czynnej, stanowiącej sól betainy o wzorze następującym:



Produkt, otrzymany w ten sposób, rozpuszcza się zarówno w wodzie alkalicznej, jak i w wodzie, zakwaszonej kwasem mineralnym, i odznacza się dużą odpornością na działanie wody twardej.

Przykład XVI. Z 206 części wagowych mieszaniny aminowej, otrzymywanej w sposób znany z kwasu tłuszczowego z oleju z pestek palmowych, zwanej lołoloaminą techniczną, 312 części wagowych 90%-owego kwasu chlorooctowego, 575 części wagowych ługu sodowego o mocy 40°Bé i 500 części wagowych wody wytwarza się w ciągu kilkogodzinnej przemiany w temperaturze 40 — 50°C alkalicznie reagujący roztwór, zawierający sól kuchenną, którego czynna substancja winnaby odpowiadać wzorowi następującemu:



w którym litera R oznacza mieszaninę alifatycznych reszt węglowodorowych o zawartości atomów węgla w cząsteczce od C₈ do C₁₈.

Produkt ten rozpuszcza się w kwasach i zasadach, posiada wybitną zdolność prania, zwłaszcza również prania bielizny, jak i zdolność unieszkodliwiania substancji, powodujących twardość wody.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kwasów aminokarbonowych, nadających się jako środki do zwilżania, emulgowania, rozpraszania i czyszczenia, znamienny tem, że związki organiczne, zawierające pierwszorzędowe lub drugorzędowe grupy aminowe i co najmniej jedną resztę alifatyczną o co najmniej 6 atomach węgla w cząsteczce, lub jedną resztę cykloalifatyczną albo hydroaromatyczną o co najmniej jednym łańcuchu bocznym, posiadającym nie mniej niż 3 atomy węgla w cząsteczce, alkyluje się przy azocie, dobierając przytem składniki tak, aby produkt ostateczny zawierał jedną lub kilka grup karboksylowych.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że stosuje się zawierające grupy aminowe związki organiczne rodzaju, wspomnianego w zastrz. 1, które posiadają trzeciorzędowe grupy aminowe.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.