

Warszawa, 7 października 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



B01f, 17/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23555.

Kl. 12 s.

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

Środek wpływający na włoskowatość.

Zgłoszono 15 listopada 1934 r.

Udzielono 28 lipca 1936 r.

Pierwszeństwo: 15 listopada 1933 r. (Niemcy).

Wykryto, że właściwości trwałych wobec wapna związków organicznych, wpływających na włoskowatość, zawierających w cząsteczce co najmniej jedną wyższą resztę alifatyczną, posiadającą w cząsteczce co najmniej 8 atomów węgla i co najmniej jedną grupę końcową, nadającą rozpuszczalność w wodzie, można znacznie polepszyć, dodając do tych związków rozpuszczalnych w wodzie soli takich kwasów fosforowych, które można otrzymać z kwasu orto-fosforowego przez odszczepienie wody albo których powstanie można sobie w ten sposób wyobrazić.

Takimi dodatkami są np. meta-fosforany potasowców, jak meta-fosforan sodowy lub potasowy, przyczem można również stosować te sole w postaci polimerycznej.

Materiałami dodatkowymi są również pyrofosforany potasowców, a z pośród nich zwłaszcza obojętne pyrofosforany potasowców. Odpowiednimi solami są np.: kwaśny pyrofosforan sodowy, obojętny pyrofosforan sodowy i pyrofosforan potasowy. Jako materiały dodatkowe można również stosować wielofosforany, np. o składzie $Na_5P_3O_{10}$ albo $Na_6P_4O_{13}$. Można także posługiwać się innymi solami wymienionych kwasów, jak solami amonowymi i t. d. Sole te można stosować osobno lub w mieszaninie ze sobą.

Jako wyższe reszty alifatyczne stosowane są reszty wyższych alkoholi tłuszczowych, zawierających co najmniej 8 atomów węgla w cząsteczce, a więc wyższe alkyle, albo też reszty wyższych kwasów tłuszczowych.

wych, to jest zawierających co najmniej 8 atomów węgla w cząsteczce, a więc wyższe acyle. Stosowane reszty alifatyczne obejmują również równoważne reszty cykloalifatyczne, np. reszty kwasów naftenowych albo żywicowych lub też odpowiednich alkoholi. Jako grupy, nadające rozpuszczalność w wodzie, są brane pod uwagę: grupa sulfonowa, grupa sulfinowa, grupa estrowa kwasu siarkowego, grupa *N*-sulfonowa, grupa estrowa kwasu fosforowego, grupa estrowa kwasu tio - siarkowego, czwartorzędowa grupa amonowa lub sole wymienionych grup, dalej takie grupy, w których zawarte są grupy wielo-oksy i wieloeterowe i t. d. Jako sole wymienionych grup, nadających rozpuszczalność w wodzie, stosuje się korzystnie sole potasowcowe, jak sole sodowe i potasowe oraz amonowe, albo sole zasad organicznych.

W razie użycia czwartorzędowych związków amonowych stosuje się ich sole z kwasami, np. solnym, siarkowym, fosforowym i t. d. Grupa, nadająca rozpuszczalność w wodzie, może być związana z wyższą resztą alifatyczną względnie cykloalifatyczną bezpośrednio albo pośrednio za pomocą tlenu, siarki lub azotu.

Odpowiedniami związkami, których właściwości polepsza się zapomocą wymienionych dodatków soli kwasów fosforowych, uboższych w wodę niż kwas orto-fosforowy, są np. sole następujących grup związków:

Sole potasowcowe siarczanów wyższych alkoholi tłuszczowych, zawierających w cząsteczce co najmniej 8 atomów węgla, jak sole sodowe siarczanu oktylowego, decyloвого, dodecyloвого, tetradecyloвого, heksadecyloвого, oktodecyloвого, oleinowego i ich mieszaniny. Odpowiedniami związkami są również rozpuszczalne w wodzie sole fosforanów i tio-siarczanów powyższych alkoholi tłuszczowych. Jako odpowiednie do tego celu związki można wymienić sole alfa-sulfonowych kwasów pa-

rafin, jak sole kwasu oktano-alfa-sulfonowego, dekanu alfa-sulfonowego, dodekano-alfa-sulfonowego, tetra-dekano-alfa-sulfonowego, heksa-dekano-alfa-sulfonowego i okto-dekano-alfa-sulfonowego albo ich mieszaniny, a dalej sole kwasów alfa-sulfonowych kwasów tłuszczowych, jak sól dwusodowa kwasu palmitynowego, sulfonowanego w położeniu α . Innymi związkami odpowiedniami są kwasy oksy-alkylo-sulfonowe, jak kwas beta-oksy-etano-sulfonowy, które przy grupie wodorotlenowej są zetyfikowane alkylami wyższymi, to jest zawierającymi co najmniej 8 atomów węgla w cząsteczce, albo które przy grupie wodorotlenowej są zetyfikowane acylami wyższymi, to jest zawierającymi co najmniej 8 atomów węgla w cząsteczce. Takimi związkami są np. sole sodowe kwasu beta-oktylo-oksy-etano-sulfonowego, kwasu beta-decylo-oksy-etano-sulfonowego, kwasu beta - dodecylo - oksy - etano - sulfonowego, kwasu beta-tetra-decylo-oksy-etano-sulfonowego, kwasu beta-heksa-decylo-oksy-etano-sulfonowego i kwasu beta-okto-decylo-oksy-etano-sulfonowego, jak również mieszaniny ich soli oraz soli ich homologów.

Innymi odpowiedniami związkami, których właściwości można polepszyć przez dodanie soli kwasów fosforowych, uboższych w wodę od kwasu orto-fosforowego, są sole siarczanów, fosforanów i tiosiarczanów jedno- albo wielo-glikoli i gliceryny, częściowo zetyfikowanych wyższymi resztami alkylowymi albo częściowo zetyfikowanych resztami wyższych kwasów tłuszczowych lub żywicowych i naftenowych. Takimi związkami są np. sole siarczanów eteru gliceryno-jedno-oktylowego, eteru gliceryno-jedno-dodecyloвого, gliceryno - jedno - decyloвого, gliceryno - jedno-tetra-decyloвого, gliceryno-jedno-heksadecyloвого i gliceryno-jedno-okto-decyloвого oraz ich mieszaniny. Zamiast wymienionych związków można również sto-

sować sole siarczanów odpowiednich eterów glikolowych, wieloglikolowych i wieloglicerynowych.

Również sole siarczanów odpowiednich jednołuszczykowych estrów gliceryny, jak jedno-glicerydu kwasu laurynowego, jedno-glicerydu kwasu mirystynowego, jedno-glicerydu kwasu palmitynowego i jednoglicerydu kwasu stearynowego można stosować z powodzeniem.

Innemi odpowiedniami związkami są sole wyższych estrów alkylowych kwasów sulfo-karbonowych, jak sulfo-octowego i jego homologów. Takimi solami są np. sole sodowe estrów oktylowego, decylowego, tetra-decylowego, heksa-decylowego i okto-decylowego kwasu sulfo-octowego.

Odpowiedniami również związkami, których właściwości można poprawić przez dodanie soli kwasów fosforowych, uboższych w wodę od kwasu orto-fosforowego, są sole estrów kwasu siarkowego, estrów kwasu fosforowego i estrów kwasu tio-siarkowego takich sulfonów, które z jednej strony są utworzone z wyższego alkylu, jak oktylu, decylu, dodecylu, tetradecylu, heksadecylu i oktodecylu, a z drugiej strony z niższej reszty alifatycznej, zawierającej co najmniej jedną grupę wodorotlenową, jak reszty oksy-etylowej, reszty beta-gamma-dwuoksy-propylowej. Można również stosować siarczany, fosforany i tiosiarczany niższych alifatycznych kwasów oksy-karbonowych, zesteryfikowanych wyższymi alkoholami alifatycznymi lub cyklo-alifatycznymi.

Jako przykład można wymienić sole potasowcowe produktów sulfonowania estrów oktylowego, decylowego, dodecylowego, tetradecylowego, heksadecylowego i oktodecylowego kwasu oksy-etoksy-octowego. Zamiast estrowego połączenia między wyższą resztą alifatyczną lub cyklo-alifatyczną i resztą alkylową, posiadającą grupę, nadającą rozpuszczalność w wodzie, może występować również wiązanie amidowe w

postaci wiązania karbono-amidowego albo sulfono-amidowego. Zamiast wiązania eterowego między wyższą alifatyczną względnie cyklo-alifatyczną resztą a resztą alkylową, posiadającą grupę która nadaje rozpuszczalność w wodzie, może występować wiązanie siarczkowe lub wiązanie aminowe.

Innemi odpowiedniami związkami są estry kwasu węglowego i uretany, podstawione z jednej strony wyższą resztą alifatyczną lub cyklo-alifatyczną, a z drugiej strony resztą, posiadającą jedną z wymienionych grup, nadających rozpuszczalność w wodzie.

Zamiast grup kwasowych, nadających rozpuszczalność w wodzie i znajdujących się w dotychczas podanych związkach, oraz ich soli może również występować czwartorzędowa grupa amonowa lub grupa aminowa, zobojętniona kwasami, przyczem unika się dodawania soli potasowcowej. Zgodnie z niniejszym wynalazkiem przez dodanie wymienionych fosforanów można polepszyć również właściwości soli kwasów karbonowych, trwałych wobec wapna i zawierających w cząsteczce jedną wyższą resztę alifatyczną lub cyklo-alifatyczną. Solami takich kwasów karbonowych są np. sole kwasu octowego, podstawionego wyższymi resztami alkoksylowymi lub alkylo-merkaptolowymi, jak reszty oktylo-oksy-, decylo-oksy-, dodecylo-oksy-, tetradecylo-oksy- i oktodecylo-oksy-, lub oktylo-merkapt-, decylo-merkapt-, dodecylo-merkapt-, tetradecylo-merkapt-, heksadecylo-merkapt- i oktodecylo-merkapt-, dalej można np. wymienić sól sodową półstronnego estru *n*-oktylowego kwasu tiodwuglikolowego ($HO \cdot OC \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_8 \cdot H_{17}$).

Jako grupy, nadające rozpuszczalność w wodzie, należy wymienić grupy, zawierające liczne grupy oksy i eterowe. Takimi związkami są np. produkty działania znacznych ilości tlenków alkylenowych, jak tlenku etylenu, glicydu, epi-chloro-hydry-

ny i t. d. na wyższe alkohole, np. oktylowy, decylowy, dodecylowy, tetradecylowy, heksadecylowy i oktodecylowy oraz ich mieszaniny, jak również na kwasy tłuszczowe jak laurynowy i stearynowy. Takiemi związkami są również cukry i alkohole cukrowe częściowo zeteryfikowane wyższymi alkylami albo częściowo zesteryfikowane wyższymi kwasami tłuszczowymi i produkty działania tlenków alkylenowych, jak tlenku etylenowego, glicydu i epi-chlorohydryny, na te związki.

Dodatek wymienionych fosforanów działa korzystnie w rozmaity sposób. Naprzykład dodatek takich soli ujednastnia przebieg rozpuszczania się tych materiałów w wodzie. Szybkość rozpuszczania się i rozpuszczalność zostają zwiększone. Dodatki wymienionych fosforanów wpływają również korzystnie na zdolność pienienia się wodnych roztworów wymienionych materiałów. Ponadto zwiększa się trwałość wymienionych związków wobec soli wapniowcowych i soli metali ciężkich.

Dodatek wymienionych fosforanów ujawnia swe działanie nawet w obecności innych materiałów. A zatem oprócz fosforanów do wymienionych związków można dodawać również innych środków zwilżających, piorących, oczyszczających, emulgujących i rozpraszających albo ich mieszanin. Środki te mogą zawierać środki zasadowe, jak sodę, szkło wodne, boraks, a oprócz tego związki takie, jak nadborany, nadsiarczany, nadwęglany i t. d.; oprócz tego, do mieszanin można dodawać środków obojętnych, jak siarczanu sodowego, lub środków kwaśnych, np. kwaśnego siarczanu sodowego.

Środki te można stosować w postaci stałej, np. w postaci proszku, kłaczek, klusek i t. d.; można je jednakże również rozpuszczać w cieczach.

Jeśli środki te istnieją w postaci stałej, to osiąga się dodatkowo korzyść techniczną, polegającą na tem, że dodatek wy-

mienionych fosforanów wpływa korzystnie na pozorny ciężar właściwy.

Ciecze, przygotowane zapomocą tych środków, można stosować na ciepło i na zimno.

Próby porównawcze.

I. Jako substancję porównawczą zastosowano mieszaninę soli sodowych siarczanów wyższych alkoholi tłuszczowych, zawierających sole sodowe siarczanów: decylowego, dodecylowego, tetradecylowego, heksadecylowego i oktodecylowego. Z tego produktu wytworzono roztwory w wodzie o 12° twardości (twardość niemiecka), przyczem roztwory ogrzewano aż do całkowitego rozpuszczenia substancji. Porównano dwa roztwory, z których pierwszy był czystym 0,5% -owym roztworem wymienionej mieszaniny siarczanów alkoholi tłuszczowych, natomiast drugi zawierał ponadto dodatek 0,2% obojętnego pyrofosforanu sodowego. Z czystego roztworu siarczanów alkoholi tłuszczowych po dłuższym staniu wydzieliły się sole wapniowe w postaci gęstego osadu. Strąceniu temu zapobiegała całkowicie obecność obojętnego pyro-fosforanu sodowego w drugim roztworze, dzięki czemu jego wartość użytkowa znacznie się zwiększyła.

II. Zbadano działanie oczyszczające wymienionego siarczanu alkoholu tłuszczowego z dodatkami i bez dodatków. Przedmiotem prób była tkanina, zabrudzona sadzą. Okazało się, że materiały dodatkowe, stosowane według wynalazku, wykazywały znaczny efekt techniczny w porównaniu ze stosowaniem wymienionej substancji bez tych dodatków. Ten efekt techniczny uwydatnił się zwłaszcza w znacznie zwiększonym stopniu czystości obrobionej próbki materiału.

III. Określono zawartość popiołu w różnych próbkach materiału, traktowanych siarczanem alkoholu tłuszczowego z dodatkiem i bez dodatku materiałów porównawczych. W celu wykonania tej próby porów-

nawczej szmatki bawełniane, odcięte z tej samej sztuki, wygotowano dziesięciokrotnie w jednakowych warunkach w wodzie o

12° twardości. Wyniki podano w poniższej tablicy.

Zawartość popiołu

	10 - krotna obróbka roztworem zawierającym:	zawartość popiołu
1	5 g handlowego siarczanu alkoholu tłuszczowego w litrze	0,91%
2	5 g handlowego siarczanu alkoholu tłuszczowego + + 2 g boraksu	1,08%
3	5 g handlowego siarczanu alkoholu tłuszczowego + + 2 g fosforanu dwusodowego	2,53%
4	5 g handlowego siarczanu alkoholu tłuszczowego + + 2 g fosforanu trójsodowego	2,39%
5	5 g handlowego siarczanu alkoholu tłuszczowego + + 2 g meta - fosforanu sodowego	0,54%

Z tej próby porównawczej wynika, że zawartość popiołu w obróbjonej tkaninie pozostaje bardzo niska jedynie przy obróbce środkami, zastosowanymi zgodnie z wynalazkiem. Stanowi to znaczną korzyść przy zastosowaniu ich do najrozmaitszych celów technicznych.

Podobne korzystne właściwości otrzymano również z innymi podanymi środkami, wpływającymi na włoskowatość, które również badano.

Przykład I. 100 części wagowych pastowatego siarczanu alkoholu tłuszczowych, zawierającego około 65% siarczanu i około 10% soli nieorganicznych, zagniata się z 18 częściami wagowymi wyprażonego pyrofosforanu czterosodowego. Otrzymaną mieszaninę suszy się w odpowiedni sposób, np. w próżniowej suszarce taśmowej, a następnie rozdrabnia na ziarna odpowiedniej wielkości. Otrzymany proszek ziarnisty stanowi środek do prania, którego zdolność oczyszczania zostaje niezwykle zwiększona w porównaniu z działaniem zwykłych siarczanów alkoholu tłuszczowych.

Przykład II. 80 części wagowych technicznego suchego siarczanu alkoholu tłu-

szczowych, zawierającego 85 — 90% siarczanu, miesza się z 20 częściami wagowymi możliwie drobno sproszkowanego metafosforanu sodowego zapomocą walcarki, a następnie rozdrabnia na ziarna równomierne. Otrzymany środek do prania we wszystkich zwykłe stosowanych stężeniach w wodach użytkowych wyróżnia się znacznie polepszoną zdolnością oczyszczania i rozpuszczalnością. Jeżeli część, np. 10 części metafosforanu, zastąpić wyprażonym pyrofosforanem czterosodowym, to otrzymuje się również wysoko wartościowy środek do prania.

Przykład III. 200 części wagowych wodnego roztworu zubożonych siarczanów jedno-eterów gliceryny z wyższymi alkoholami tłuszczowymi, zawierającego około 25% siarczanu i 13% siarczanu sodowego, miesza się na ciepło z 5,5 częściami wagowymi siarczanu sodowego i 6,5 częściami wagowymi wyprażonego pyrofosforanu czterosodowego. Mieszaninę uwalnia się od wody w zwykły sposób w suszarce rozpylającej. Otrzymany przytem sproszkowany środek do prania wykazuje w

zwykłych stężeniach doskonałe działanie piorące.

Przykład IV. 80 części wagowych mieszaniny technicznie czystych soli sodowych wyższych alifatycznych kwasów sulfonowych, zawierającej przeważnie sól sodową kwasu dodekanosulfonowego, miele się w młynie kulowym aż do jednorodnego zmieszania z 10 częściami wagowymi wypróżnionego pyro-fosforanu czterosodowego lub meta-fosforanu sodowego. Otrzymana mieszanina w porównaniu z wolnemi od dodatków solami sodowymi wyższych alifatycznych kwasów sulfonowych wykazuje znacznie lepszą rozpuszczalność w twardej wodach użytkowych oraz zwiększoną zdolność prania.

Przykład V. 125 części wagowych technicznego suchego siarczanu alkoholi tłuszczowych o zawartości 75 — 85% czystego siarczanu miesza się dokładnie za pomocą odpowiednich urządzeń z 25 częściami wagowymi możliwie najdrobniejszego wielofosforanu sodowego, np. o składzie $Na_6P_4O_{13}$, a następnie rozdrabnia do odpowiedniej wielkości ziarn. Otrzymuje się w ten sposób środek do prania, wyróżniający się znacznie polepszoną zdolnością oczyszczania i rozpuszczalnością.

Zamiast siarczanu alkoholi tłuszczowych można z powodzeniem stosować inne trwałe wobec wapna namiastki mydła, np. kwasy amino-sulfonowe lub oksy-sulfonowe, podstawione resztami wyższych kwasów tłuszczowych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Środek, wpływający na włoskowatość, znamienny tem, że składa się z mieszaniny odpornych wobec wapna związków organicznych, posiadających w cząsteczce co najmniej jedną wyższą resztę alifatyczną lub cyklo-alifatyczną, podstawioną lub niepodstawioną, i co najmniej jedną grupę, stojącą na końcu lub prawie na końcu łań-

cucha, nadającą rozpuszczalność w wodzie, oraz z soli kwasów fosforowych, uboższych w wodę od kwasu orto-fosforowego, ewentualnie zmieszanych z innymi dodatkami.

2. Środek, wpływający na włoskowatość, według zastrz. 1, znamienny tem, że zawiera pyro-fosforan potasowca.

3. Środek, wpływający na włoskowatość, według zastrz. 1, znamienny tem, że zawiera meta-fosforan potasowca.

4. Środek według zastrz. 1, znamienny tem, że zawiera odporne wobec wapna związki organiczne, posiadające w cząsteczce co najmniej jedną wyższą resztę alifatyczną lub cykloalifatyczną i co najmniej jedną grupę sulfonową.

5. Środek według zastrz. 1, znamienny tem, że zawiera odporne wobec wapna związki organiczne, posiadające w cząsteczce co najmniej jedną wyższą resztę alifatyczną lub cyklo-alifatyczną i co najmniej jedną grupę estrową kwasu siarkowego.

6. Środek według zastrz. 1, znamienny tem, że zawiera odporne wobec wapna związki organiczne, posiadające w cząsteczce co najmniej jedną wyższą resztę alifatyczną lub cykloalifatyczną i co najmniej jedną grupę estrową kwasu tio-siarkowego.

7. Środek według zastrz. 1, znamienny tem, że zawiera trwałe wobec wapna związki organiczne, posiadające w cząsteczce co najmniej jedną wyższą resztę alifatyczną lub cyklo-alifatyczną i co najmniej jedną grupę kwasu amino-sulfonowego.

8. Środek według zastrz. 1, znamienny tem, że zawiera trwałe wobec wapna związki organiczne, posiadające w cząsteczce co najmniej jedną wyższą resztę alifatyczną lub cyklo-alifatyczną i co najmniej jedną grupę estrową kwasu fosforowego.

9. Środek według zastrz. 1, znamien-

ny tem, że zawiera odporne wobec wapna związki organiczne, posiadające w cząsteczce co najmniej jedną wyższą resztę alifatyczną lub cyklo-alifatyczną i co najmniej jedną grupę kwasu karbonowego.

10. Środek według zastrz. 1, znamien-ny tem, że zawiera odporne wobec wapna związki organiczne, posiadające w cząsteczce co najmniej jedną wyższą resztę alifatyczną względnie cyklo-alifatyczną i co najmniej jedną czwartorzędową grupę amonową.

11. Środek według zastrz. 1, znamien-ny tem, że zawiera trwałe wobec wapna związki organiczne, posiadające w cząsteczce co najmniej jedną wyższą resztę alifatyczną lub cyklo-alifatyczną i co najmniej jedną zubożoną grupę aminową.

12. Środek według zastrz. 1, znamien-ny tem, że zawiera trwałe wobec wapna związki organiczne, posiadające w cząsteczce co najmniej jedną wyższą resztę

alifatyczną lub cyklo-alifatyczną i co najmniej jedną grupę o licznych grupach oksy lub grupach eterowych.

13. Środek według zastrz. 1, znamien-ny tem, że zawiera trwałe wobec wapna związki organiczne, posiadające w cząsteczce co najmniej jedną resztę wyższego alkoholu tłuszczowego lub cyklo-alifatycznego i co najmniej jedną grupę, nadającą rozpuszczalność w wodzie.

14. Środek według zastrz. 1, znamien-ny tem, że zawiera trwałe wobec wapna związki organiczne, posiadające w cząsteczce co najmniej jedną resztę kwasu karbonowego, tworzącego mydło, i co najmniej jedną grupę, nadającą rozpuszczalność w wodzie.

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

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.