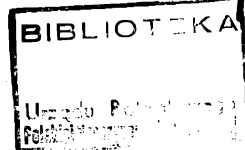


URZĄD PATENTOWY



G 07c 143/00



# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 26022.

Kl. 12 o, 23.

Ernst Alfred Mauersberger  
(Maarsen, Niderlandy).

**Sposób wytwarzania środków do prania, zwilżania, rozpraszania i t. d.  
z alkoholi alifatycznych o dużym ciężarze cząsteczkowym.**

Zgłoszono 14 stycznia 1936 r.

Udzielono 31 grudnia 1937 r.

Produkty sulfonowania alkoholi alifatycznych o dużym ciężarze cząsteczkowym, zwłaszcza zawierających 14 i więcej atomów węgla w cząsteczce, wykazują wiele wad. Są one w zimnej wodzie trudno rozpuszczalne lub nierozpuszczalne, przy czym ich rozpuszczalność znacznie się zmniejsza w miarę wzrostu liczby atomów węgla w cząsteczce. Na przykład sulfonian cerylu nie rozpuszcza się w zimnej wodzie, sulfonian cetylu zaś bardzo trudno się w niej rozpuszcza. Sulfoniany alkoholi o dużym ciężarze cząsteczkowym, np. alkoholu cerylowego i karnaubyłowego, oraz alkoholi, otrzymywanych przez utlenianie parafin, których sulfonowanie wskutek wysokiego punktu topnienia powoduje pewne trudno-

ści, nawet na gorąco dają zaledwie mętne roztwory. Odporność tych sulfonianów na działanie kwasów i zasad jest bardzo ograniczona i do wielu celów niedostateczna.

Obecnie wykryto, że otrzymuje się kapilarnie czynne produkty, nie wykazujące tych wad, jeśli alifatyczne alkohole nasycone lub nienasycone o więcej niż 10 atomach węgla w cząsteczce, zwłaszcza alkohole jednowartościowe, poddaje się najpierw chlorowcowaniu, najlepiej chlorowaniu, a następnie związki chlorowcowane traktuje się na ciepło energicznie działającymi środkami sulfonującymi, przy czym atomy chloru ulegają całkowitemu lub częściowemu zastąpieniu grupami kwasu siarkowego, a chlorowodór się uwalnia. Kwas

siarkowy zostaje przy tym częściowo związany estrowo (podczas sulfonowania grupy wodorotlenowej), częściowo zaś — jako rzeczywisty kwas sulfonowy (przy zastąpieniu atomów chloru grupami sulfonowymi). W alkoholach nienasyconych, stosowanych jako materiał wyjściowy, atomy chloru, przyłączone ewentualnie do wiązania nienasyconego, zostają również zastąpione grupą sulfonową.

Jako materiał wyjściowy służą występujące w naturze alkohole tłuszczowe, znajdujące się w stałych i ciekłych woskach, oraz alkohole syntetyczne, otrzymywane np. przez redukcję kwasów tłuszczowych albo przez utlenianie węglowodorów o co najmniej 11 atomach węgla w cząsteczce.

Chlorowcowanie względnie chlorowanie skutecznia się w znany sposób, np. przez wprowadzanie chloru do stopionych, rozpuszczonych lub rozproszonych alkoholi na ciepło, ewentualnie przy użyciu katalizatorów albo przenośników chlorowca lub w świetle słonecznym. Na ogół przyłączone zostaje nie więcej niż 2 atomy chloru. Zależnie od użytej temperatury oraz ilości chloru powstają jedno- lub dwu-chlorki alkoholi przy jednoczesnym wywiązywaniu się chlorowodoru. Grupa wodorotlenowa ulega przy tym w zależności od warunków reakcji częściowemu zestryfikowaniu chlorowodorem. W celu uniknięcia zestryfikowania chlorowodorem należy uprzednio zestryfikować alkohole słabym kwasem, jak kwasem fosforowym, borowym, krzemowym lub podobnym.

Związane atomy chlorowca względnie chloru dadzą się, praktycznie biorąc, ilościowo wymienić na grupy sulfonowe, jeśli chlorowcowane alkohole będzie się przez czas dłuższy energicznie mieszając traktowało na ciepło stężonymi bezwodnymi środkami sulfonującymi, przy czym, oczywiście, następuje również zestryfikowanie grup wodorotlenowych środkami sulfonującymi.

Jako środki sulfonujące można stosować przede wszystkim stężony kwas siarkowy (jednowodnian) albo kwas siarkowy dymiący (oleum) lub środki podobne. Otrzymane produkty reakcji przerabia się w zwykły sposób. Od powstałych przy tym częściowo rzeczywistych sulfokwasów można z wielką tylko trudnością odszczepić grupy sulfonowe przez gotowanie z kwasem solnym.

Nowe te środki w porównaniu z sulfonianami alkoholi alifatycznych o dużym ciężarze cząsteczkowym, otrzymywanymi w zwykły sposób, wyróżniają się większą zawartością kwasu siarkowego, większą hydrofilią, lepszą rozpuszczalnością w zimnej wodzie, lepszym pienieniem się, większą zdolnością zwilżania, większą odpornością na działanie soli wapniowych lub magnezowych, ługów i kwasów.

Znane jest przeprowadzanie chlorowanych kwasów tłuszczowych za pomocą wodnego roztworu siarczanu sodowego w związki sulfonowe, które jednak zawsze zawierają szkodliwą grupę karboksylową (patent francuski nr 684 346). Poza tym patent francuski nr 719 328 wspomina o tym, że kwasy alifatyczne, otrzymane przez utlenienie wosku z węgla brunatnego, przeprowadza się za pomocą wodoru w alkohole, które przekształca się w związki chlorowcowe, a następnie sulfonuje. Wskazówek do praktycznego wykonywania takiego procesu brak. Przypuszczalnie idzie tutaj o zamidowanie substancji chlorowcowanych przed sulfonowaniem.

Przykład I. Alkohole, otrzymane w znany sposób z wosku Karnauba, traktuje się w odpowiednim aparacie, ewentualnie przy zastosowaniu rozpuszczalnika, np. czterochlorku węgla, benzyny i t. d., w temperaturze około 70°C chlorem dopóty, aż praktycznie biorąc przestaną one pochłaniać chlor. Przy wywiązywaniu się chlorowodoru, który się odprowadza, powstają dwu- i jedno-chloro-alkohole. Jednocześnie następuje nieznaczne zestryfikowanie tych

alkoholi. W celu rozszczepienia tego estru produkty chlorowania mieszając zmydla się 10%-owym ługiem sodowym pod ciśnieniem 1 atm w autoklawie. Następnie schlorowcowane alkohole przemywa się wodą i w celu oczyszczenia destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkty, przedestylowane w temperaturze 240°C pod ciśnieniem 2 mm, zbiera się osobno. Stanowią one czyste alkohole chlorowane.

100 części wagowych tych alkoholi traktuje się w temperaturze 60°C 100 częściami wagowymi 10%-owego oleum dobrze mieszając w ciągu 24 godzin. Przy tym wywiązują się znaczne ilości chlorowodoru. Produkt reakcji traktuje się następnie w znany sposób i zobojętnia. Otrzymaną pastę można za pomocą podchlorynu sodowego albo nadtlenu wodoru wybielić do czysta.

Przykład II. 100 kg technicznego alkoholu cetylowego, otrzymanego w znany sposób z prasowanych kształtek olbrotowych (o punkcie topnienia 43°C, ciężarze właściwym 0,810 w temperaturze 60°C, liczbie jodowej = 18, liczbie acetylowej = 196), rozprasza się w 125 kg ciepłej wody w temperaturze 45°C. Do rozproszonej tej wprowadza się w świetle słonecznym chlor dopóty, aż ciężar mieszaniny z 225 kg wzrośnie do 285 kg. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się mniej więcej do 60°C i oddziela ciecz wodnista, składająca się z około 12%-owego kwasu solnego, od chlorowanego alkoholu cetylowego. Podczas chlorowania w obecności wody ani nie powstają produkty kondensacji, ani też grupa wodorotlenowa nie ulega znacznieszemu zestryfikowaniu. Chlorowcowany alkohol cetylowy przemywa się dwukrotnie gorącą wodą, a następnie suszy w próżni. W ten sposób otrzymuje się około 125 kg produktu chlorowcowanego, składającego się głównie z alkoholu jednochlorocetylowego obok związku dwuchlorowego oraz wykazującego właściwości następujące: liczba jodowa = około 3, liczba acetylo-

wa = 194 (przy jednogodzinnym zmydłaniu), punkt krzepnięcia = 26,5°, ciężar właściwy = 0,965 w temperaturze 50°C.

100 kg tego produktu chlorowanego pozwoli zadaje się energicznie mieszając w temperaturze 50°C w ciągu 2 godzin 100 kg jednowodzianu kwasu siarkowego, przy czym temperatura wzrasta do 60°C. Początkowo jednowodzian nie rozpuszcza się w alkoholu chlorowanym, wskutek czego też potrzebne jest energiczne mieszanie. Wymiana atomów chloru na grupy sulfonowe odbywa się z wydzielaniem odpowiednich ilości chlorowodoru gazowego. Jednocześnie grupa wodorotlenowa zostaje zestryfikowana kwasem siarkowym. Po wprowadzeniu kwasu siarkowego mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu dalszych 12 godzin przepuszczając strumień suchego powietrza w celu odpędzenia rozpuszczonego kwasu solnego.

Produkt reakcji bardzo łatwo daje przezroczyste roztwory w zimnej wodzie. Oziębia się go do 25°C i pozostawia w tej temperaturze w ciągu około 12 godzin. Wydzielający się przy tym kwas siarkowy spuszcza się. Następnie dodaje się mieszając 40 kg drobno tłuczonego lodu, po czym barwa produktu reakcji przechodzi w ciemnoszarą. Następnie zobojętnia się masę reakcyjną 20%-owym ługiem sodowym lub inną cieczą zasadową; za pomocą nadtlenu wodoru albo roztworu podchlorynu sodowego można ją wybielić całkowicie.

Przykład III. 100 kg alkoholu, otrzymanego w zwykły sposób przez utlenienie miękkiej parafiny, estryfikuje się 10 kg kwasu borowego. Do 100 kg tego estru w temperaturze 40 — 70°C wprowadza się chlor dopóty, aż ciężar wzrośnie do około 125 kg. Następnie chlorowódor, znajdujący się jeszcze w estrze, odpędza się przepuszczając strumień powietrza. Otrzymany chlorowany ester kwasu borowego traktuje się ilością jednowodzianu kwasu siarkowego, stanowiącą 80% wagowych estru, przy

dobrym mieszanii w temperaturze 50 — 60°C. Uwalniają się przy tym znaczne ilości chlorowodoru gazowego. Następnie produkt reakcji jeszcze w ciągu około 12 godzin miesza się w tej samej temperaturze i przerabia dalej według przykładu II. Otrzymuje się białą, łatwo rozpuszczalną pastę, która się daje wysuszyć na biały proszek.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania środków do zwilżania, prania, rozpraszania i t. d. z alkoholi alifatycznych o dużym ciężarze cząsteczkowym, znamienny tym, że do alkoholi tych, zwłaszcza do alkoholi jednowar-

tościowych, wprowadza się jeden lub kilka atomów chlorowca, najlepiej chloru, następnie otrzymane produkty przez czas dłuższy traktuje się w podwyższonej temperaturze bezwodnymi środkami sulfonującymi, a wreszcie otrzymane produkty sulfonowania przerabia się dalej w zwykły sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że alkohole przed chlorowcowaniem estryfikuje się słabym kwasem, zwłaszcza nieorganicznym.

Ernst Alfred Mauersberger.

Zastępca: K. Czempiński,  
rzecznik patentowy.