

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (5)

Izdan 1 Aprila 1932.

PATENTNI SPIS BR. 8779

**I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a./M.,
Nemačka.**

Postupak za spravljanje estarsko konstituisanih sredstava za kvašenje, građenje pene i dispergiranje.

Prijava od 22 decembra 1930.

Važi od 1 juna 1931.

Nađeno je da hidroksilovani ili halogenovani derivati etansulfokiseline mogu izmenom sa višim masnim kiselinama graditi estre etansulfokiseline, koje imaju sapunu slične osobine, naročito da kvase i da emulgiraju. Upotrebom oksietansulfokiseline ili njenih soli, dolazi se do pomenutih proizvoda, napr. izmenom sa hloridima kiselina viših masnih kiselina. Ako se upotrebe halogenovane etansulfokiseline, dolični proizvodi izmene, dejstvom sa solima viših masnih kiselina. Može se i tako postupiti, da se ne upotrebi sama oksietansulfokiselina, nego etionska kiselina odnosno njen anhidrid, karbilsulfat, pri čemu na mesto sumporne kiseline, koja se odvaja od etionske kiseline, odnosno od karbil sulfata, stupa u molekul ostatak masne kiseline. Pri tome može sumporna kiselina, koja se odvaja, u danom slučaju da sulfira upotrebljenu masnu kiselinu, a da se ne menjaju znatno osobine proizvoda.

Dalje je nađeno, da se u opšte hidroksilni ili halogenski derivati alifatičnih sulfokiseline mogu da izlože izmeni sa višim masnim kiselinama, njihovim derivatima ili solima i da pri tome dobiveni proizvodi imaju upadljivo povoljne, sapunu slične osobine, naročito da kvase i da emulguju.

Ove izmene odnosno esterifikacije mogu da se vrše tako, da se izlože ili haligenovane alifatične sulfokiseline, na pr. hlor-metan-sulfokiseline, brom-propan-sulfokiseline, hlorbutan-sulfokiseline, hlor-naftalin-sulfokiseline, hlor-fenol-sulfokiseline ili njihove soli sa solima viših masnih kiselina. Jedan drugi način spravljanja sastoji se u tome, da se alifatične hidroksilovane sulfokiseline na pr. oksipropan- ili oksibutan-sulfokiseline, alifatična aldehid ili keton-bisulfatna jedinjenja, koja po Raschig-u i Prahl-u (vidi njihov članak u Annalen der Chemie, Sveska 448, str. 265) mogu da se shvate i kao oksisulfokiseline, ili hidroksilovane aromatične sulfokiseline, kao fenol-sulfokiseline, krezol- ili naftol-sulfokiseline ili aromatična aldehid- ili keton-bisulfatna jedinjenja esterifikuju poznatim metodama sa višim masnim kiselinama.

Ako treba pri spravljanju kondenzacionih proizvoda da se izvrši izmena jedne sulfokiseline, koja sadrži hidroksilnu grupu, sa hloridom jedne masne kiseline, onda se celishodno može tako da postupi, da se radi u jednom rastvaraču, koji destiluje i to da se prvo suspenduje u rastvarač komponenta sa hidroksilnom grupom i toliko odestiluje od rastvarača, dok ne prestane vlaga da prelazi sa destilatom. Čim se komponenta, koja sadrži hidroksilnu grupu potpuno oslobodi vode, u danom slučaju, razblaži se sa suvim rastvaračem i postepeno se dodaje hlorid kiseline. Stalno destilovanje rastvarača za vreme ove reakcije ima tu posledicu, da pored toga što stalno održava smešu, koja reaguje u suvom stanju, da se kvantitativno odvodi gasovita hlorovodo-

nična kiselina, koja se gradi pri reakciji i time se stalno remeti ravnoteža, što pruža mogućnost za potpunu izmenu. Za vreme reakcije može se dodavati suv rastvarač u toliko, u koliko se odestiluje.

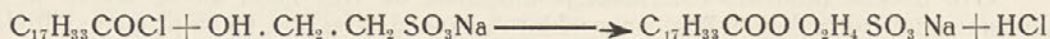
Po završenom razvijanju hlorovodonične kiseline, dobija se jedna većinom kiselina masa, koja je manje ili više rastvorena u rastvaraču. Ako treba ovu masu neutralizovati radi kasnije upotrebe, onda se nasuprot uobičajenom načinu rada, neutralizuje u osustvu vode na pr. sa suvim gasovitim amonijakom. Može da se upotrebi i rastvor gasovitog amonijaka u rastvaraču, ili anhidrovana soda ili jedno drugo neutralizaciono sredstvo, koje reaguje alkalno a ne sadrži vode. Kada je postignut potpun neutralitet, odestiluje se u danom slučaju ostatak rastvarača ili se smeša destiluje sa vodenom parom, što se najjednostavnije tako izvodi, da se proizvodu, koji je već prethodno u velikoj meri oslobođen od rastvarača, doda voda i dalje zagreva, dok ne pređe ostatak rastvarača sa vodenom parom. Ovde ne može više da nastane saponifikacija pored postajanja alkalne soli masne kiseline, jer se odgovarajući estri lako razglade samo u kiseloj ili alkalnoj sredini na toploti, dok na protiv u neutralnom stanju podnose kuvanje.

Po gornjem načinu rada gradi se sulfo kiselina stalno kvantitativno. Kao komponenta sa hidroksilnom grupom za esterifikaciju dolaze u obzir eksatan-sulfokiseline, njene homologe, derivati i supstitucioni proizvodi, dalje dioksi-propan-sulfokiseline i njihovi derivati i homologe, dalje na pr. fenol-sulfokiseline naftol-sulfokiseline, sulfokiseline, opisane u nemačkom patentu br. 86335 i t. d., pa i soli pomenutih jedinjenja. Kao primer za drugu komponentu reakcije sa formulom R, COOH, čiji se hloridi upotrebljavaju, napominjemo oleinsku kiselinu, stearinsku kiselinu, ricinolnu kiselinu, naftensku kiselinu, montansku kiselinu, karnaubovu kiselinu, miricilnu kiselinu, fenoksi-sirćetnu kiselinu i druge.

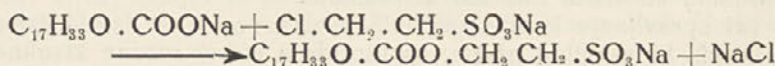
Ovi esteri imaju veliku moć kvašenja, u stanju su da rastvaraju kalciumove sapune i odlično peru. Njihove Ca-soli rastvorne su u toploj, većinom i u hladnoj vodi. Po neki od estera veoma su postojni prema razblaženim alkalijama i kiselinama, u kojima jako pene i kvase. Ove osobine pružaju mogućnost za korisnu upotrebu ovih proizvoda u tekstilnoj i kožnoj industriji.

Primeri:

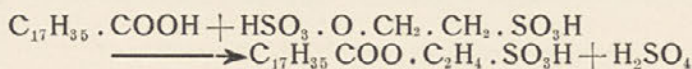
1. U 150 težinskih delova hlorida oleinske kiseline pri mešanju stavljaju se postepeno 80 težinskih delova natriumove soli oksietan-sulfokiseline na 30—40° i povećava se temperatura na 80—100° kada nešto popusti razvijanje hlorovodonične kiseline. Posle naknadnog mešanja od nekoliko sati, jedna zakišljena proba bistro je rastvorna u vodi i postojna prema kiselinama. Reakcioni proizvod se sa kalcinovanom sodom dobro gnječi do neutralizovanja, a onda je slabo žuto obojen, labav masan prašak, koji se već i u hladnoj vodi rastvara. Čist se dobija posle prekrizalovanja iz etilalkohola. Reakcija ide verovatno po jednačini:



2. 160 težinskih delove natriumove soli ricinolne kiseline gnječe se sa 100 težinskih delova natriumove soli hloretan-sulfokiselne, a zatim mešajući zagreva se na 80—200°. Zatim se još dotle meša, dok proizvod ne postane u vodi raztvoran i prema kiselinama postojan. Po spoljašnosti reakcioni proizvod je sličan proizvodu opisanom u prvom primeru i radi daljeg prečišćavanja prerađuje se kao i ovaj. Reakcija ide verovatno po sledećoj jednačini:



3. U 200 težinskih delova etionske kiseline, dobivene iz etilalkohola i anhidrida sumporne kiseline, mešajući na 45° dodaju se 280 težinskih delova stearinske kiseline i meša se dalje još 10 časova na toj temperaturi. Zatim se pomeša sa 300 težinskih delova vode sa ledom i ispira sa rastvorom kuhinjske soli. Neutralizovanjem dobiva se bela pasta, koja se rastvara pri razblaživanju sa vodom. Reakcija ide verovatno po sledećoj jednačini:



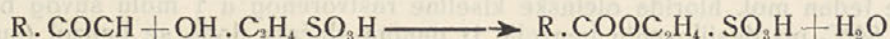
4. 155 težinskih delova ricinusovog ulja pomešaju se sa 85 težinskih delova suve natriumove soli oksetansulfokiseline (od prilike 85%) i pri mešanju sprovode se u smešu suva gasovita hlorovodonična kiselina. Reakcija je završena posle mešanja od 15—20 časova. Reakcioni proizvod rastvara se u vodi bistro. Pomeša se 400 težinskih delova leda u vodi, doda se 100 težinskih delova zasićenog rastvora kuhinjske soli i ostavi se da se slegne. Gornji sloj se skinie, a donji sloj, koji sadrži estarkiseline ricinusovog ulja oksietan-sulfokiseline ispere se još jedanput sa 20% rastvorom kuhinjske soli i neutralizuje se.

5. U 103 težinska dela etionske kiseline pusti se da u roku od jednog sata uteku 120 težinskih delova stopljene kokosove masti. Na temperaturi od 25—35°C meša se toliko dugo, dok se posle estirifikacije reakcioni proizvod ne rastvara bistro u vodi i radi se dalje kao što je opisano u primeru 4.

6. 180 težinskih delova jedne smeše masnih kiselina, čiji pojedini članovi imaju 6—12 ugljenikovih atoma, a koja je dobivena oksidacijom parafinskog ulja, mešaju se na temperaturi od 30—40°C sa 170 težinskih delova 85% suve natriumove soli oksetan sulfokiseline (koja sadrži kuhinjske soli) i provodi se gasovita hlorovodonična kiselina, sve dok proizvod ne rastvara bistro u vodi. Zatim se ceđenjem pod pritiskom odvaja od kuhinjske soli koja je izmenom nagrađena ili uneta još sa natriumovom soli oksetan-sulfonske kiseline u reakcionu smešu. A može da se i pre ceđenja uvede toliko gasovitog amonijaka, koliko odgovara količina rastvorene gasovite hlorovodonične kiseline i sa gasovitom hlorovodoničnom kiselinom nagrađeni amonium hlorid takođe odvoji filtriranjem.

Dobija se jedna 100% uljasta masa, koja ne sadrži hlorovodonične kiseline, u vodi je potpuno rastvorna i ima tu osobinu, da se može pomešati bez teškoća sa raznim uljima, na pr. oleinskom kiselinom. Prema tome može da se spravlja jedno tekstilno ulje mešajući 5—10 procenata ovog proizvoda sa 85—90% oleinske kiseline, koja se može da emulguje u vodi i koja se može dobro upotrebiti kao ulje za pređenje.

Ovaj proizvod izmene može da se i neutralizuje pa da se onda upotrebi kao pomoćno sredstvo u tekstilnoj industriji, za kvašenje, pranje i td. šematički može da se predstavi tok reakcije formulom:



u kojoj R predstavlja alifatičan ostatak.

7. 180 težinskih delova natriumove soli 1,2-oksi-butan-sulfokiseline i 300 težinskih delova stearil-hlorida mešajući zagrevaju se do 100—120°C pri isključenju vlage u toku od 4 sata. Na ovoj temperaturi meša se sve dotle dok ne ide hlorovodonična kiselina, koja se oslobađa. Reakcioni proizvod rastvoran je u vodi, postojan je prema razblaženim alkalijama. Prekristalizovanjem iz alkohola prečišćava se.

8. 150 težinskih delova natriumove soli hlormetan-sulfo-kiseline mešajući zagrevaju se sa 300 težinskih delova natriumove soli oleinske kiseline u toku više časova na 200°C, dok se jedna proba reakcionog proizvoda rastvorena u vreloj vodi, više ne muli kada se zakiseli sa razblaženom hlorovodoničnom kiselinom. Reakcioni proizvod može da se radi prečišćavanja prekristalizuje iz etilalkohola.

9. U 300 težinskih delova hlorida oleinske kiseline unesu se 150 težinskih delova suvog formaldehid bisulfita (90%) i mešajući povisi se temperatura na 50—60°C u toku od 10 časova. Pri tome se mora starati, da se hlorovodonična kiselina, koja postaje, brzo ukloni iz reakcionog suda, na pr. tako, što se radi u vakumu. Kraj reakcije određuje se kao što je navedeno u primeru 8. Ako je potrebno meša se naknadno još nekoliko sati dodavajući od 5—10 težinskih delova formaldehid bisulfita. Prečišćava se kao u primeru 8.

10. 170 težinskih delova natriumove soli α -oksi-propan-sulfokiseline (dobivene iz propilen oksida) tretiraju se sa 270 težinskih delova hlorida palmitinske kiseline; uslovi rada kao što je u primeru 7 navedeno. Reakcioni proizvod neutralizuje se gnječanjem sa calc. sodom i tako može da se upotrebi bez ikakvog prečišćavanja.

11. 170 težinskih delova kaliumove soli 1,3-oksi-propanol-sulfokiseline (spravljanje iz propilen oksida) izlože se izmeni sa 300 težinskih delova hlorida olinske kiseline i prečišćuje se kao što je opisano u primeru 7.

12. 320 težinskih delova natrium-ricinolata zagreju se na 180—200°C. Kada se masa stopi, snažno mešajući unesu se u nju u toku od pola sata 280 težinskih delova suve, sitno sprasene natriumove soli benzil hlorid-sulfokiseline. Naknadno se meša sve

dolje, dok reakcioni proizvod ne postane u vodi rastvoran i prema kiselinama postojan. Reakcioni proizvod nije osjetljiv ni prema vrelim razblaženim mineralnim kiselinama.

13. 200 težinskih delova sitno sprasene natriumove soli para-fenol-sulfokiseline unesu se pri jakom mešanju u 300 težinskih delova hlorida oleinske kiseline. U toku od 4 sata povisi se temperatura na 120°C. Zatim za kratko vreme na 160°C. Reakcioni proizvod rastvoran je u vodi i dosta je postojan prema kiselinama.

14. U 300 g hlorida oleinske kiseline unesu se 270 g sitno sprasene natriumove soli 2-naftol-6-sulfokiseline (Schäfferova so) pri dobrom mešanju, održavajući temperaturu na 40°C. Kada popusti razvijanje hlorovodonične kiseline povisi se temperatura na 100°C, na posletku na 140—160°C. Reakcioni proizvod prečišćava se prekrizalovanjem iz vode.

15. U 160 težinskih delova hlorida oleinske kiseline unesu se jako mešajući 270 težinskih delova rezorcin disulfo-kiseline i povisi se temperatura u toku od 5 časova na 100—120°C. Reakcija je završena kada se jedna proba bistro rastvara u vodi. Radi prečišćavanja može da se prekrizaluje iz benzola.

16. 330 težinskih delova hlorida beljene kiseline montan voska tretiraju se sa 180 težinskih delova natriumove soli 1,2 oksibutan sulfokiseline kao što je opisano u primeru 15. Reakcioni proizvod je jedan masan prašak.

17. 260 težinskih delova hlorida naftenske kiseline i 200 težinskih delova kaliumove soli 1,3-oksibutan-sulfokiseline tretiraju se kao što je opisano u primeru 15.

18. 300 težinskih delova aceton bisulfitnog jedinjenja i 300 težinskih delova hlorida oleinske kiseline mešaju se u toku od 4 sata pri temperaturi od 40—80°C u jednoj evakuiranoj bombi. Naknadno se meša jedno četiri sata na 80—110°C i prekrizalovanjem odvaja se reakcioni proizvod od odvojene kihinjske soli.

19. 230 težinskih delova benzaldehid bisulfitnog jedinjenja gnječe se u jednoj emajliranoj mašini za pranje i gnječenje sistema „Werner Pflleiderer“ isključujući vlagu u toku od 4 sata na 40—80°C sa 300 težinskih delova stearilhlorida. Po završenoj reakciji prerađuje se kao u primeru 18.

20. 1 mol natriumove soli oksetan sulfokiseline zagreva se sa 6 mol. benzola sve dok ne prestane voda da prelazi sa benzolom, koji destiluje na šta se pusti da u ovo kaplje jedan mol. hlorida oleinske kiseline rastvorenog u 1 molu suvog benzola na približno 80°C pri destilovanju benzola. U danom slučaju doda se benzol (suv) još naknadno. Kada se završi razvijanje hlorovodonične kiseline neutralizuje se uvođenjem suvog amonijaka, odestiluje se benzol do vrlo malog ostatka, doda se 5 mol. vrele vode i održava dalje temperatura na približno 110°C, dok voda ne prelazi bez benzola. Kondenzacioni proizvod može da se upotrebi u dobivenom obliku kao jako koncentrisana vodena pasta ili da se u danom slučaju još dalje suši. Proizvod je jedno odlično sredstvo za pranje, naročito za čišćenje sirove vune od masti.

21. Upotrebljavajući 1 mol. natriumove soli α -fenil-amino- β -oksiopropan sulfokiseline i 2 mola hlorida neke masne kiseline, dobivene iz jedne smeše masne kiseline sa prosečno 10 ugljenikovih atoma, kao što se na pr. dobiva pri oksidaciji parafinskog ulja, radi se u benzolu, koji destiluje, kao što je opisano u primeru 20. Proizvod se može korisno upotrebiti kao sredstvo za merceriziranje i luženje.

22. 1 mol. natriumove soli α -fenoksi- β -oksiopropan sulfokiseline i 1 mol hlorida oleinske kiseline izlože se izmeni u benzolu, koji destiluje neutralizuju i prerade kao što je opisano u primeru 20. U mesto benzola može da se upotrebi toluol u danom slučaju i benzin, tetrahlor metan i drugo. Dobiveni proizvod podesan je surogat tanina štavila. Pored moći da štavi ima i znatnu moć da masti, tako da je istovremeno materija koja štavi i masti kožu.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje estarsko konstituisanih sredstava za kvašenje, građene pene i dispergirane, naznačen time, što se hidroksilovan, ili halogenovani derivati etansulfokiseline odnosno etionska kiselina ili karbil-sulfat izloži izmeni sa višim masnim kiselinama, njihovim derivatima ili solima.

2. Izmena postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se ovde umesto hidroksilovanih ili halogenovanih derivata etansulfo-kiseline, etionske kiseline ili karbilsulfata izlože izmeni hidroksilovani ili halogenovani derivati drugih alifatičnih ili aromatičnih sulfokiseline ili njihove soli sa višim masnim kiselinama, njihovim derivatima ili solima.

