

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

214910

(11) (B1)



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Prihlásené 22 03 76

(21) (PV 1816-76)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 102/04

C 11 D 1/52

(40) Zverejnené 31 10 80

(45) Vydané 30 10 84

(75)

Autor vynálezu

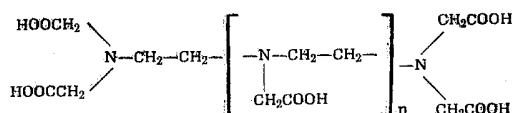
MAJER JAROSLAV prof. RNDr. DrSc., BRATISLAVA, NOVÁK JÁN ing. CSc., PROCHÁZKA KAREL, KROB VÁCLAV, HEDRLÍN IVO, RAKOVNÍK, PETERKA VLASTIMIL ing. CSc., ROZTOKY U KŘIVOKLÁTU, ŠIMŮNEK JAROSLAV ing., KRAPP MIROSLAV, RAKOVNÍK

(54) Spôsob výroby zmesi amidov polyaminopolykarbónových kyselín a ich solí

Vynález sa týka spôsobu výroby zmesi amidov polyaminopolykarbónových kyselín a ich solí.

Príprava bežných amidov spočíva najčastejšie v priamom pôsobení voľných amínov na karbónové kyseliny. Pri aplikácii tohoto postupu vzniká však zmes amidov polyaminopolykarbónových kyselín vo veľmi nízkom výťažku (max. 10 %), pričom hlavným produktom je zmes mono- a diimidov, ktoré majú úplne odlišné vlastnosti.

Uvedené nevýhody odstraňuje vynález, ktorého podstata spočíva v tom, že sa kyselina, charakterizovaná vzorcom



kde n je 0 až 2,

amiduje alkylamínom s 8 až 22 atómami uhlíka, výhodne s 8 až 18 atómami uhlíka, pri teplote 140 až 220 °C, výhodne 180 °C,

v prostredí glykolov alebo glykoléterov s teplotou varu nad 170 °C, výhodne v propylénglykole alebo etylénglykolmonoetylétere a získaný produkt sa hydrolyzuje 5 až 40% roztokom alkalického hydroxidu pri teplote 50 až 180 °C.

Podstatnou výhodou tohto spôsobu výroby proti známym spôsobom prípravy amidov je vysoký výťažok žiadaného produktu bez obsahu nežiadúcich imidov a jednoduchá technológia výroby bez exhalácií a odpadov. Vlastnosti alkylamidov polyaminopolykarbónových kyselín sú uvedené v tabuľke 1 a 3 a pracia schopnosť alkylamidov polyaminopolykarbónových kyselín v tabuľke 2.

Príklad 1

212 hmotnostných dielov oktylamínu sa rozpustí pri 60 až 80 °C v 375 hmotnostných dieloch propylénglykolu, za intenzívneho miešania sa pridá 480 hmotnostných dielov kyseliny etyléndiaminotetraoctovej a teplota sa zvyšuje na 140 °C a udržiava po dobu

5 hodín, reakčná voda oddestiluje, potom sa reakčná zmes bez odstránenia propylénglykolu hydrolyzuje pri 100 až 120 °C 492,5 hmotnostnými dielmi 40% roztoku hydroxidu sodného po dobu 2 hodín. Produktom je žltý viskózný roztok, obsahujúci 90 % zmesi sodných solí mono-, di- a trioktylamidu kyseliny etyléndiaminotetraoctovej v sušine. Uvedený produkt sa chromatograficky rozdelil tenkovrstvou chromatografiou (Silufol) v sústave chloroformmetanol (95:5), pričom reakčná zmes obsahovala 55 % monooktylamidu kyseliny etyléndiaminotetraoctovej, 30 % dioktylamidu kyseliny etyléndiaminotetraoctovej. Elementárna analýza pre monooktylamid kyseliny etyléndiaminotetraoctovej ($C_{18}H_{33}N_3O_7$) o molekulovej hmotnosti = 403,45 je:

teória: uhlík — 53,58 %; vodík — 8,24 %; dusík — 10,41 %;

zistené: uhlík — 53,50 %; vodík — 8,34 %; dusík — 10,2 %.

Elementárna analýza pre dioktylamid kyseliny etyléndiaminotetraoctovej ($C_{26}H_{50}N_4O_8$) o molekulovej hmotnosti = 515,70 je:

teória: uhlík — 60,67 %; vodík — 9,79 %; dusík — 10,88 %

zistené: uhlík — 60,45 %; vodík — 9,62 %; dusík — 11,08 %.

Vlastnosti produktu sú uvedené v tabuľke 1, 3 a práca schopnosť v tabuľke 2.

Príklad 2

292 hmotnostných dielov kyseliny etyléndiaminotetraoctovej sa rozmieša pri 100 °C v 403 hmotnostných dieloch dietylénglykolmonoetyléru („Carbitolu“), pridá sa 185 hmotnostných dielov dodecylamínu, teplota sa zvyšuje na 180 °C a udržiava sa po dobu 6 hodín, reakčná voda sa oddestiluje a produkt sa hydrolyzuje 600 hmotnostnými dielmi 20% roztoku hydroxidu sodného pri 100 až 120 °C po dobu 2 hodín. Získaný roztok obsahuje 90 % zmesi sodných solí mono-, di- a tridodecylamidu kyseliny etyléndiaminotetraoctovej v sušine. Elementárna analýza dodecylamidu kyseliny etyléndiaminotetraoctovej:

teória: uhlík — 57,50 %; vodík — 8,99 %; dusík — 9,14 %

zistené: uhlík — 57,59 %; vodík — 9,15 %; dusík — 8,92 %.

Vlastnosti produktu sú uvedené v tabuľke 1, 3 a práca schopnosť v tabuľke 2.

Príklad 3

275 hmotnostných dielov oktaedecylamínu obsahujúceho 95 % primárneho amínu sa rozpustí pri 70 až 80 °C v 228 hmotnostných dieloch propylénglykolu, pridá sa 393 hmot-

nostných dielov kyseliny dietyléntriaminopentaoctovej, teplota sa zvyšuje na 220 °C a udržiava sa po dobu 4 hodín, reakčná voda sa oddestiluje, potom sa zmes bez odstránenia propylénglykolu hydrolyzuje 1600 dielmi 5 % roztoku hydroxidu sodného pri 100 °C po dobu 3 hodín. Pastovitý produkt obsahuje 80 % zmesi sodných solí mono-, di- a trioktaedecylamidu kyseliny dietyléntriaminopentaoctovej v sušine. Vlastnosti tohto produktu sú uvedené v tabuľke 1, práca schopnosť v tabuľke 2.

Príklad 4

275 hmotnostných dielov oktaedecylamínu s obsahom 95 % primárneho amínu sa pri 100 °C rozpustí v 228 hmotnostných dieloch propylénglykolu a za intenzívneho miešania sa pridá 292 hmotnostných dielov kyseliny etyléndiaminotetraoctovej, teplota sa zvyšuje na 180 °C a udržiava sa po dobu 6 hodín, reakčná voda sa oddestiluje a potom sa zmes bez odstránenia propylénglykolu hydrolyzuje v tlakovej nádobe 600 hmotnostnými dielmi 20% hydroxidu sodného pri 140 °C po dobu 30 minút. Získaný produkt obsahuje 85 % zmesi sodných solí mono-, di- a trioktaedecylamidu kyseliny etyléndiaminotetraoctovej v sušine. Elementárna analýza oktaedecylamidu kyseliny etyléndiaminotetraoctovej:

teória: uhlík — 61,85; vodík — 9,82; dusík — 7,73

zistené: uhlík — 62,91; vodík — 10,86; dusík — 7,09.

Vlastnosti produktu sú uvedené v tabuľke 1, 3 a práca schopnosť v tabuľke 2.

Príklad 5

200 hmotnostných dielov kokosamínu sa zmieša pri 90 °C s 403 hmotnostnými dielmi dietylénglykolmonoetyléru („Carbitol“), pridá sa za intenzívneho miešania 393 hmotnostných dielov kyseliny dietyléntriaminopentaoctovej, teplota sa zvyšuje na 170 °C a pri tejto teplote sa zmes udržiava 5 hodín, pričom sa oddestilováva reakčná voda. Zmes sa hydrolyzuje 534 hmotnostnými dielmi 30 % hydroxidu sodného pri 90 °C po dobu 3 hodín. Konečný produkt obsahuje 90 % zmesi sodných solí mono-, di- a trikocosamidu kyseliny etyléndiaminotetraoctovej v sušine a jeho vlastnosti sú uvedené v tabuľke 1, práca schopnosť v tabuľke 2.

Príklad 6

Postupovalo sa ako v príklade 4, s tým rozdielom, že amidácia sa uskutočnila v prostredí monobutyléru a produkt sa

hydrolyzuje 20% hydroxidom sodným pri teplote 180 °C po dobu 15 minút.

Príklad 7

Postupovalo sa ako v príklade 5, s tým rozdielom, že amidácia sa uskutočnila v prostredí butylglykolu a hydrolýza produktu sa previedla 30% hydroxidom draselným pri teplote 50 °C po dobu 5 hodín.

Amidy polyaminopolykarbónových kyselín, pripravené podľa vynálezu, majú použitie ako tenzidy s vysokou pracou a odmasťovacou schopnosťou. Pre svoju výbornú konzistenčnú stabilitu sú vhodné pre tekuté mycie a pracie prostriedky. Svojím chelatačným účinkom zabezpečujú vysokú detergenčnú účinnosť i v tvrdej vode, znižujú tvorbu inkrustácií, umožňujú v receptúrach detergentov použiť nižšie množstvo klasických komplexotvorných prísad a vynikajú dobrou antiredepozičnou schopnosťou.

Tabuľka 1

Vlastnosti alkylamidov polyaminopolykarbónových kyselín

Produkt. z príkl.	povrch. napätie (mN . m ⁻¹)	Zmäčavosť konc. a. l. 1 g . l ⁻¹		(sek.) ²⁾ konc. a. l. 1 g . l ⁻¹		penivosť ³⁾ výška stabilita		viazanie vápnika (mg Ca) 1 g komplex.
		30 °C	60 °C	30 °C	60 °C	peny (mm)	peny (%)	
1	29,0	125	65	5	4,5	210	91,7	79,4
2	36,5	490	91	256	64	230	94,6	72,4
3	56,5	—	340	—	286	190	89,7	48,2
4	57,0	—	374	—	315	195	86,9	55,2
5	34,5	380	86	213	57	225	94,9	53,2

1) koncentrácia aktívnej látky 1 g . l⁻¹

2) stanovené podľa podnikovej normy Spolku pro chem. a hutní výrobu Ústí nad Labem

3) stanovené metódou podľa Ross-Milesa, konc. aktívnej látky 3 g . l⁻¹

Tabuľka 2

Pracia schopnosť alkylamidov polyaminopolykarbónových kyselín

Produkt z príkl.	Tvrdosť vody °N	PES/Ba 45 °C Koncentrácia g a . l . . l ⁻¹						Na 90 °C Koncentrácia g a . l . . l ⁻¹			
		0,5	1,0	1,5	2,5	4,0	0,5	1,0	1,5	2,5	4,0
AAS	10	4,9	6,3	13,4	62,8	79,8	1,7	1,7	5,8	73,3	80,8
	25	—	2,5	1,6	3,9	11,8	—	0	0	0	2,3
1	10	14,8	73,4	75,5	73,2	70,5	6,2	71,2	75,8	77,5	75,3
	25	—	10,1	37,1	73,7	75,1	—	3,0	30,6	72,9	74,5
2	10	10,9	62,8	70,2	75,3	72,4	10,1	59,7	75,2	77,2	73,2
	25	—	10,6	17,8	72,6	75,3	—	5,2	14,0	67,9	72,1
3	10	3,7	48,7	62,1	70,3	69,9	4,9	52,1	68,4	71,2	70,8
	25	—	3,6	7,4	59,2	56,3	—	2,9	8,4	63,0	66,1
4	10	4,0	45,3	59,6	69,5	68,4	5,4	50,7	66,7	70,3	70,0
	25	—	4,0	6,4	57,0	51,6	—	3,6	7,2	61,9	65,8
5	10	11,3	64,0	71,1	76,8	73,6	11,4	61,1	76,3	76,9	74,2
	25	—	11,2	19,4	72,0	75,6	—	6,8	15,3	68,6	73,5

Pracia schopnosť bola hodnotená skúšobnou metódou podľa Státní zkušebny č. 240. Pre porovnanie je uvedená pracia schopnosť dodecylbenzénsulfónanu sodného (AAS).

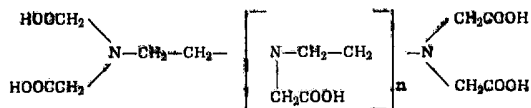
Tabuľka 3

Základné vlastnosti reakčných zmesí oktyl (AO), dodecyl (DA) a oktaedecylamidu (ODA) kyseliny etyléndiaminotetracetovej

Vzhľad	ODA bežová pasta	DA červeno-hnedý roztok	OA medožitý až červeno- hnedý roztok
Sušina	40 %	43 %	42 %
obsah akt. látok	min. 28 %	min. 33 %	min. 30 %
obsah sodných solí EDTA	max. 8 %	max. 10 %	max. 12 %
obsah nechelátujúcich zložiek	max. 5 %	max. 3 %	—
propylénglykol	asi 15 %	asi 20 %	asi 20 %
voda	do 100 %	do 100 %	do 100 %
pH 10 % roztoku	8,5 — 9	8,5 — 9	8,5 — 9
špec. hmotnosť pri 20 °C	—	1,13	1,15
viskozita 20	—	280 . 10 ⁻³ Pa . s	135 . 10 ⁻³ Pa . s
povrchové napätie 20 °C 1 % roztok	56,0 . 10 ⁻⁶ N . cm ⁻¹	—	—
0,1 % roztok	625	365	290
0,01 % roztok	—	431	379

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby zmesi amidov polyamino-polykarbónových kyselín a ich solí vyznačujúci sa tým, že sa kyselina charakterizovaná vzorcom



kde n je 0 až 2,

amiduje alkylamínom s 8 až 22 atómami uhlíka, výhodne s 8 až 18 atómami uhlíka, pri teplote 140 až 220 °C, výhodne 180 °C, v prostredí glykolov alebo glykoléterov s teplotou varu nad 170 °C výhodne v propylénglykole alebo etylénglykolmonoetyl-étere a získaný produkt sa hydrolizuje 5 až 40% roztokom alkalického hydroxidu pri teplote 50 až 180 °C.