



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU / 230304

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 02 04 80
(21) (PV 2283-80)

(40) Zveřejněno 30 12 83

(45) Vydáno 15 10 86

(51) Int. Cl.³
C 11 D 1/23

[75]

Autor vynálezu

NIKL STANISLAV ing., VODÁK ZDENĚK RNDr., ÚSTÍ nad Labem

[54] Způsob přípravy kapalných tenzidů na bázi solí esterů kyseliny sulfojantarové

1

Vynález se týká způsobu přípravy kapalných tenzidů na bázi solí esterů kyseliny sulfojantarové.

Významná skupina povrchově aktivních látek, odvozená od solí esterů kyseliny sulfojantarové, se běžně nazývá sulfojantarany. Průmyslové využití sulfojantarů jako smáčedel a pracích prostředků je známo již od třicátých let tohoto století. Při přípravě sulfojantarů se nejprve esterifikuje maleinová kyselina, respektive její anhydrid a vzniklý maleát, se sulfituje ve vodném prostředí za přídavku ztekucujících látek typu alkoholu, glykolu, glycidů a podobně. Rychlost adice hydrogensířičitanového iontu na dvojnou vazbu (sulfitace) je v první fázi řízena rychlostí přestupu hmoty mezi esterovou a vodnou vrstvou. Jak rychlost přestupu hmoty, tak i vlastní reakční mechanismus je rozhodující měrou ovlivňován přítomností bazických látek typu hydroxidů, aminů atd. Povrchově aktivní vlastnosti sulfojantarů jako smáčivost, prací schopnost i samotná kritická micelární koncentrace se mění v závislosti na délce uhlíkového řetězce ve skeletu alkoholu použitého k esterifikaci maleinové kyseliny. Optimální účinek mají diestery sulfojantarové kyseliny s alkylem, který má 8 atomů uhlíku v uhlíkovém řetěz-

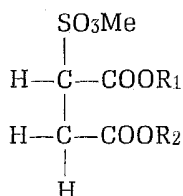
2

ci, zejména takové, při jejichž přípravě bylo použito 2-ethylhexanolu nebo oktanolu. Sodné soli dioktylsulfojantarů a di(2-ethylhexyl)sulfojantarů jsou neúčinnějšími průmyslově vyráběnými smáčedly. Většímu rozšíření těchto typů sulfojantarů a jejich používání, například v pracích prostředcích pro domácnost, brání zejména charakteristický zápach použitých alkoholů.

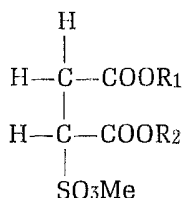
Zbytkový alkohol obsahuje již ester maleinové kyseliny použitý k sulfitaci a jeho obsah se zvýší při sulfitaci díky částečnému zmydelnění esteru, ke kterému při sulfitaci dochází. Úplné odstranění alkoholu po esterifikaci je nákladné a vzhledem ke zmydelnění při sulfitaci obsahuje výsledný produkt vždy určité procento alkoholu, jehož zápach je postřehnutelný i při malých koncentracích.

Při dosavadních postupech se sulfituje buď pod zpětným chladičem za refluxování směsi vody a případných těkavých ztekucujících prostředků, nebo za tlaku.

Nyní bylo zjištěno, že zbytkový alkohol lze podle vynálezu odstranit, nebo jeho obsah snížit na minimum bez vynaložení dalších nákladů způsobem přípravy kapalných tenzidů na bázi solí esterů kyseliny sulfojantarové obecného vzorce



a/nebo



kde

Me je alkalický kov, amonium nebo amin,

R₁ je lineární nebo rozvětvený alkyl C₄ až C₁₂ a

R₂ je lineární nebo rozvětvený alkyl C₄ až C₁₂, alkalický kov, prvek ze skupiny žiravých zemin nebo amin sulfítací odpovídajících esterů maleinové kyseliny siřičitanem, hydrosiřičitanem nebo disiřičitanem, s výhodou v reakčním systému homogenizovaném přídavkem a/nebo předložením povrchově aktivních látek a s výhodou za přítomnosti bazických látek, který spočívá v tom, že se alkohol, použitý k esterifikaci, odděluje v průběhu sulfítace azeotropickou destilací s vodou obsaženou v reakční směsi. Množství tepelné energie, která se obvykle při sulfítaci spotřebuje společně s množstvím uvolněným při vlastní sulfítaci, která je exotermní reakcí, postačí k téměř dokonalému vydestilování zbytkového alkoholu. Společně s vydestilovaným zbytkovým alkoholem se často oddestilují i další s vodou nemísitelné těkavé balastní látky, například monoestery maleinové kyseliny, které zhoršují reologické vlastnosti sulfitační směsi i výsledného produktu. Ve výsledném produktu připraveném postupem podle vynálezu pak nejsou zbytkové alkoholy většinou ani analyticky, ani organolepticky postižitelné. Při dodržení technologického režimu je dosaženo postupem podle vynálezu vysokých stupňů konverze i velmi dobrých reologických vlastností. Postup podle vynálezu je zvláště vhodný pro sulfítaci kapalných tenzidů, které jsou ztekuceny glycidy, takže kromě vody a zbytkového alkoholu případně dalších těkavých balastních látek neobsahuje sulfitační směs žádné těkavé látky. V těchto případech pak lze vydestilovaný alkohol použít pro další esterifikaci, takže kromě zvýšení kvality produktu dojde i ke snížení spotřeby alkoholu, kterým je maleinová kyselina esterifikována.

Příklad 1

V sulfonační baňce bylo sulfitováno 200

hmotnostních dílů esteru maleinové kyseliny o složení

192 hmot. dílů dioktylmaleátu

7 hmot. dílů oktanolu

1 hmot. díl monooktylmaleátu

55 hmot. díly disiřičitanu sodného, který byl rozpuštěn ve 200 hmot. dílech vody. Směs byla homogenizována 50 hmot. díly výsledného reakčního produktu a ztekucena přídavkem 35 hmot. dílů xylitu. Reakční rychlost byla zvýšena přídavkem 8 hmot. dílů 25% čpavkové vody. Při sulfítaci destilovala směs vody a oktanolu, kondenzovala v chladíči a v destilačním nástavci se oktanol odděloval od vody. Sifonem na spodu destilačního nástavce se voda vracela kontinuálně do sulfonační baňky a oktanol se shromažďoval v horní části destilačního nástavce. Po 2 h. byla sulfítace ukončena přídavkem 8 hmot. dílů 37% roztoku formaldehydu. Resultoval čirý homogenní produkt s obsahem oktanolu pod 0,1 % hmot. Produkt připravený obvyklým postupem, při kterém se sulfituje pod zpětným chladičem obsahoval 1,5 procenta oktanolu. Ačkoliv rovnovážný obsah oktanolu v parách byl nižší nežli 1 %, byl oktanol v produktu připravený obvyklým postupem snadno organolepticky postižitelný. I při formulaci mycího prostředku, ve kterém sulfojantarán tvořil pouze 12 % povrchově aktivních látek, zhoršoval oktanol organoleptické vlastnosti takového obchodního produktu. Jestliže byl oktanol odstraňován ze sulfojantaránu následnou destilací s vodou, docházelo působením volného čpavku k další amonolýze esterů sulfojantarové kyseliny. Množství vydestilovaného organického podílu bylo o 50 % vyšší, nežli odpovídalo původně nalezenému obsahu. Bod zákalu takového produktu se zvýšil z původních 12 °C na 45 °C. Vydestilovaných 70 hmot. dílů vody se muselo do produktu znovu vracet. Došlo k prodloužení výrobních časů a ke zvýšení spotřeby tepelné energie v porovnání s postupem podle vynálezu.

Příklad 2

V laboratorní baňce bylo 100 hmot. dílů esteru maleinové kyseliny o složení

95 hmot. dílů disobutylmaleátu

5 hmot. dílů isobutanolu

sulfitováno 90 hmot. díly 50% vodného roztoku hydrogensiřičitanu amonného. K sulfitační směsi byly přidány 3 hmot. díly diethanolaminu a 2 hmot. díly propylenglykolu. Sulfítace probíhala po dobu 5 hodin za varu. Páry vody, isobutanolu a propylenglykolu byly kondenzovány v chladíči. Izolant byl oddělován v destilačním nástavci a voda s propylenglykolem a částí isobutanolu se sifonem ve vodní části destilačního nástav-

ce vracela do sulfitační směsi. Výsledný čirý a homogenní produkt obsahoval 0,8 % isobutanolu. Produkt připravený obvyklým způsobem za refluxování pod zpětným chladičem obsahoval 2,6 % isobutanolu.

Příklad 3

V laboratorní baňce bylo 100 hm. dílů esteru maleinové kyseliny, který byl připraven esterifikací malenhydridu směsí alkoholů C_6 až C_{12} , sulfitováno 58 hmot. díly disiřičitanu sodného, který byl rozpuštěn ve 200 hmot. dílech vody. Směs byla ztekucena přidavkem 30 hmot. dílů sorbitu a homogenizována 50 hmot. díly výsledného produktu. Reakční rychlost byla zvýšena přidavkem 3 hmot. dílů monoetanolaminu. Při sulfitaci refluxovala směs vody a nezreagovaných alkoholů, v destilačním nástavci se voda odělovala od alkoholů. Po 4 hod. byla ochlazením sulfitace ukončena. V destilačním nástavci se oddělilo celkem 2,5 hmot. dílů nezreagovaných alkoholů. Ve výsledném produktu nebylo možné nezreagovaný alkohol prokázat. Produkt připravený obvyklým postupem obsahoval 0,6 % nezreagovaných alkoholů, které byly i organolepticky postižitelné. Pokud se zbylé mastné alkoholy odstraňovaly destilací s vodou po skončení sulfitace, docházelo působením volného etanolaminu k hydrolýze esterové skupiny. Vydestilovalo se o 50 % mastných alkoholů více, nežli odpovídalo původně nalezenému obsahu. Bod zákalu se zvýšil z původních 12 °C na 40 °C. Následná destilace prodlužovala technologický čas a zvýšila se spotřeba tepelné energie.

Příklad 4

V reaktoru s destilační nástavbou umožňující destilaci za přetlaku do 0,25 MPa bylo sulfitováno 1000 hmot. dílů esteru maleinové kyseliny o složení

1950 hmot. dílů di(2-ethylhexyl)maleátu
45 hmot. dílů 2-ethylhexanolu
5 hmot. dílů mono(2-ethylhexyl)maleátu

2550 hmot. dílů 22% vodného roztoku hydrogensířičitanu sodného. Směs byla homogenizována 350 hmot. díly výsledného reakčního produktu a ztekucena 300 hmot. díly 70% vodného roztoku sorbitu. Reakční rychlost byla zvýšena přidavkem 60 hmot. dílů 25% čpavkové vody.

Při sulfitaci refluxovala při teplotě 125 °C za přetlaku 0,2 MPa směs vody a 2-ethylhexanolu. Alkohol se odděloval v destilač-

ním nástavci a voda se vracela zpět do sulfitace. Po hodině byla sulfitace ukončena přidavkem 80 hmot. dílů formalinu dávkovaným tlakovým čerpadlem. Výsledný čirý a homogenní produkt obsahoval 0,15 % 2-ethylhexanolu. Produkt připravený klasickým způsobem, tlakovou sulfitací obsahoval 1,9 % 2-ethylhexanolu. Oddělených 40 hmot. dílů 2-ethylhexanolu bylo použito k další esterifikaci maleinanhydridu. Pokud se 2-ethylhexanol odstraňoval následnou destilací s vodou, docházelo působením volného čpavku k amonolýze esteru. Vydestilovalo se o 20 hmot. dílů více 2-ethylhexanolu nežli odpovídá původně nalezenému obsahu. Bod zákalu se zvýšil z původních 10 °C na 50 °C. Destilace vedená po ukončení sulfitace prodlužovala technologické časy a došlo ke zvýšení spotřeby tepelné energie. Vydestilováním 550 hmot. dílů vody se silně změnila koncentrační poměry produktu, který pak musel být znovu ředěn.

Příklad 5

V laboratorní baňce bylo 100 hmot. dílů esteru maleinové kyseliny o složení

94 hmot. dílů di(2-ethylhexyl)maleátu
5 hmot. dílů 2-ethylhexanolu
1 hmot. díl mono(2-ethylhexyl)maleátu

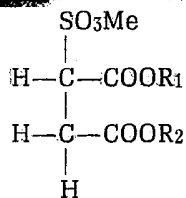
sulfitováno 55 hmot. díly disiřičitanu sodného, který byl rozpuštěn ve 200 hmot. dílech vody. Směs byla homogenizována 80 hmot. díly etanolu, reakční rychlost byla zvýšena přidavkem 5 hmot. dílů hydroxidu sodného.

Při sulfitaci refluxovala směs vody, etanolu a zbytkového 2-ethylhexanolu, kondenzovala v chladiči a v destilačním nástavci se 2-ethylhexanol odděloval od vody a etanolu.

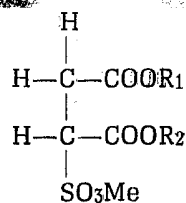
Voda s etanolem se vracela do reakce a 2-ethylhexanol s částí etanolu se odděloval v horní části. Po ukončení sulfitace se celkem oddělilo 5 hmot. dílů v horní bázi. Výsledný produkt obsahoval 0,07 % 2-ethylhexanolu. Produkt připravený klasickým postupem obsahoval 1,1 % 2-ethylhexanolu. Jestliže byl zbylý 2-ethylhexanol odstraňován po skončení sulfitace destilací s vodou, docházelo působením hydroxilových iontů k rozkladu esteru. Vydestilovalo se o 4 hmotnostní díly 2-ethylhexanolu více nežli při postupu podle vynálezu. Následná destilace prodloužila technologické časy a vyžádala si zvýšenou spotřebu tepelné energie. Bod zákalu výsledného produktu se zvýšil z 15 °C na 60 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy kapalných tenzidů na bázi solí esterů kyseliny sulfojantarové obecného vzorce



a/nebo



kde

Me je alkalický kov amonium nebo amin,
R₁ je lineární nebo rozvětvený alkyl C₄ až C₁₂

R₂ je lineární nebo rozvětvený alkyl C₄ až C₁₂, alkalický kov, amonium, prvek ze skupiny žiravých zemin nebo amin, sulfitací odpovídajících esterů maleinové kyseliny siřičitanem, hydrogensířičitanem nebo disiřičitanem, s výhodou v reakčním systému homogenizovaném přísadkem a/nebo předložením povrchově aktivních látek a s výhodou za přítomnosti bazických látek, vyznačených tím, že se alkohol použitý k esterifikaci odděluje v průběhu sulfitace azeotropickou destilací s vodou obsaženou v reakční směsi.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se oddělená voda vrací zpět do reakční směsi.