СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1154272 A

4(51) C 07 C 143/90 // B 01 F 17/08

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ВСЕСОЮЗНАЯ ПАТЕНТНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3658279/23-04
(22) 23.08.83
(46) 07.05.85. Бюл. № 17
(72) В.А.Рунов, Л.Д.Волкова и Ю.Е.Казанцев
(71) Волгодонский филиал Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института поверхностно-активных веществ
(53) 547.541.07(088.8)
(56) 1. Авторское свидетельство СССР по заявке № 3327477/04, кл. C 07 C 143/90, 02.12.82.
2. Авторское свидетельство СССР № 960165, кл. C 07 C 143/90, 20.11.79.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭМУЛЬГАТОРА ДЛЯ ЖИРОВАНИЯ КОЖ, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что микробный жир подвергают сульфированию газообразным серным ангидридом, разбавленным воздухом до 1-10 об.%, при молярном соотношении 1:(0,1-0,8) и температуре 30-50°С с последующей нейтрализацией сульфомассы 10-40%-ным раствором гидроокиси натрия до pH 7-8.

(19) SU (11) 1154272 A

Изобретение относится к способу получения нового эмульгатора, который может быть использован в кожевенной промышленности в составе жирующих композиций при производстве кож.

Известен способ получения эмульгатора для жирования кож, заключающийся в том, что фракцию синтетических жирных кислот (СЖК) $C_{18}-C_{25}$ подвергают этерификации метанолом при молярном соотношении 1:(3-5) в присутствии 0,5-1,5 мас.% серной кислоты при 115-125°С, полученные эфиры нейтрализуют гидроокисью натрия до pH 6-7, окисляют кислородом воздуха в присутствии каталитического количества двуокиси марганца при 125-135°С с последующим сульфированием реакционной массы серным ангидридом с концентрацией в сухом воздухе 3-5 мас.% до содержания серного ангидрида 5-22 мас.% при 50-60°С и нейтрализацией сульфомассы 20-40%-ным раствором гидроокиси натрия до pH 6-6,5 [1].

Данный способ многостадиен, причем полученный эмульгатор имеет высокую температуру плавления (45°С) и недостаточную устойчивость к солям жесткости.

Известен также способ получения эмульгатора для жирования кож, заключающийся в том, что технический жир морских млекопитающих и рыб подвергают обработке осветленным раствором хлорной извести из расчета 1-1,4 вес.% сухого вещества, содержащего 26-36 вес.% активного хлора от веса исходного жира, при 42-44°С в течение 50-60 мин с последующим сульфитированием полученного продукта насыщенным раствором сульфита натрия из расчета 13-14 вес.% сухого вещества, содержащего 80-90 вес.% сульфита натрия от веса исходного жира, при 74-78°С в течение 1 ч 30 мин - 1 ч 40 мин и отстаиванием в течение 5 - 5,6 ч [2].

Однако эмульгатор, полученный по известному способу, расслаивается при температуре более 20°С и обладает относительно небольшой устойчивостью 5%-ной водной эмульсии в узком интервале pH (4-8,5).

Цель изобретения - разработка способа получения нового эмульгатора, который бы синтезировался простым способом и обладал высокой эмульгирующей активностью.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения эмульгатора для жирования кож микробный жир подвергают сульфированию газообразным серным ангидридом, разбавленным воздухом до 1-10 об.%, при молярном соотношении 1:(0,1-0,8) и температуре 30-50°С с последующей нейтрализацией сульфомассы 10-40%-ным раствором гидроокиси натрия до pH 7-8.

Микробный жир - продукт микробиологической трансформации парафиновых углеводородов - представляет собой липидный экстракт дрожжевых культур и имеет следующий состав, мас.%:

Триглицериды	94-97
Фосфолипиды	2-3
Углеводороды	1-3
Качественные показатели:	
Кислотное число, мг КОН/г	1,5,
Эфирное число, мг КОН/г	170-180,
Иодное число, г J_2/100 г	88
Средний молекулярный вес	894

Микробный жир содержит в составе триглицеридов значительное количество ненасыщенных кислот (до 50%). В процессе сульфирования молекула SO_3 присоединяется к двойным связям непредельных кислот, а полученные сульфопроизводные нейтрализуют раствором NaOH и получают Na-соли сульфированных триглицеридов, которые являются основным носителем эмульгирующих свойств. За счет высокой химической активности серного ангидрида двойные связи в непредельных кислотах насыщаются в значительной степени (по сравнению с любыми другими способами введения сульфогрупп), и поэтому при небольшом молярном избытке SO_3 удается получать продукт, содержащий значительное количество сульфопроизводных и, как следствие, имеющий значительную эмульгирующую способность и высокую устойчивость.

Водные эмульсии сульфированного микробного жира 5%-ной концентрации устойчивы в течение 3-ч в интервале pH 1-9. Микробный жир по жирно-кислотному составу близок к природным жирам и поэтому оказывает исключительно благоприятное действие на кожу. Эмульгатор способен работать как в кислой, так и в щелочной среде. Температура плавления нового эмуль-

гатора 32-35°С, что заметно ниже известных (40-45°С).

Целевой продукт, полученный по предлагаемому способу, имеет следующий состав, мас.%:

Микробный жир	15-86
Сульфированный микробный жир	10-68
Сульфат натрия	0,5-1,5
Вода	Остальное

Пример 1. 41 г микробного жира (мол. м. 894) сульфируют газообразным серным ангидридом. Молярное соотношение жира и SO_3 1:0,4. Концентрация SO_3 в воздухе 5 об.%. Температура сульфирования 40°С. Количество SO_3 1,7 г. Нейтрализацию проводят 10%-ным водным раствором едкого натра до pH 8. Получают 44,9 г эмульгатора следующего состава, мас.%:

Микробный жир	55
Сульфированный жир	38
Сульфат натрия	1,0
Вода	Остальное

Устойчивость 5%-ной эмульсии не менее 3 ч.

Пример 2. 40,5 г микробного жира обрабатывают в условиях примера 1. Молярное соотношение жира и SO_3 1:0,1; концентрация SO_3 в воздухе 10 об.%. Температура сульфирования 50°С. Количество SO_3 0,5 г. Нейтрализацию проводят 40%-ным водным раствором едкого натра до pH 7. Получают эмульгатор следующего состава, мас.%:

Микробный жир	86
Сульфированный жир	10
Сульфат натрия	0,5
Вода	Остальное

Устойчивость 5%-ной эмульсии не менее 3 ч.

Пример 3. 41,2 г микробного жира обрабатывают в условиях примера 1. Молярное соотношение жира и SO_3 1:0,8, концентрация SO_3 в воздухе 1 об.%, температура сульфирования 30°С. Количество SO_3 3,4 г. Нейтрализацию проводят 20%-ным водным раствором едкого натра до pH 8. Получают эмульгатор следующего состава, мас.%:

Микробный жир	15
Сульфированный жир	68
Сульфат натрия	1,5
Вода	Остальное

Устойчивость 5%-ной эмульсии не менее 3 ч.

При выходе за пределы цифровых величин, регламентирующих режимы сульфирования, не обеспечивается получение необходимого анионного эмульгатора и жирующего компонента, удовлетворяющего требованиям целевого назначения (примеры 4-11).

В табл. 1 приведены параметры процесса.

Характеристика эмульгаторов, полученных по предлагаемому способу, в сравнении с известными приведена в табл. 2.

Предлагаемый способ обеспечивает получение эмульгатора с более низкой температурой плавления и устойчивостью 5%-ной водной эмульсии не менее 3 ч в широком интервале pH. Целевой продукт можно использовать при жировании в кислой и щелочной средах, т.е. проводить частичное жирование во время пикелевания и дубления.

Продукт сульфирования микробного жира исключает за счет устойчивости эмульсии высаливание жира на поверхности кожи в виде жировых пятен, способствует равномерному распределению жира в толще кожи, тем самым повышает ее мягкость, эластичность. Предлагаемый способ получения эмульгатора значительно проще известных и позволяет расширить ассортимент эмульгаторов для кожевенной промышленности.

Для оценки эмульгирующей способности сравнивают следующие составы эмульгаторов, мас.%

Базовый объект		Предлагаемый способ	
Окисленные метиловые эфиры СЖК $C_{18}-C_{25}$	40	Микробный жир	55
Сульфонаты сложных эфиров и натриевые соли сульфокарбоновых кислот	20	Сульфированный микробный жир	38
СЖК	8	Сульфат натрия	1,0
Вода	Остальное	Вода	Остальное

Оценку эмульгирующей способности проводят путем эмульгирования окисленных метиловых эфиров СЖК фракции $C_{18}-C_{25}$. Для этой цели в воду вводят по 5% каждого эмульгатора и добавляют дополнительно различное количество окисленных метиловых эфиров при условии сохранения устойчивости эмульсии не менее 2,5 ч. По максимальному количеству добавленных окисленных эфиров, при котором эмульсия устойчива, оценивают эмульгирующую способность.

Результаты оценки эмульгирующей способности приведены в табл. 3.

Эмульгирующая способность эмульгатора, полученного по предлагаемому способу, в 1,6 раза выше, чем известного.

Таблица 1

Параметры процесса	Пример										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Молярное соотношение жира и SO_3	1:0,4	1:0,1	1:0,8	1:0,05	1:0,9	1:0,4	1:0,4	1:0,4	1:0,4	1:0,4	1:0,4
Температура сульфирования, °С	40	50	30	40	40	20	60	40	40	40	40
Концентрация SO_3 в газовой фазе, об.%	5	10	1	5	5	5	5	0,05	15	5	5
Концентрация раствора щелочи, вес.%	10	40	20	10	10	10	10	10	10	5	45
Устойчивость 5%-ной водной эмульсии, ч, не менее	3	3	3	0,5	0,5	1	1	2	0,5	0	1
Интервал pH, в котором эмульсия устойчива	1-9	1-9	1-9	6-8	6-8	6-9	6-8	2-9	6-8	-	6-9

Таблица 2

Эмульгатор	Устойчивость 5%-ной эмульсии, ч не менее	Т.пл., °С	Интервал, pH	Содержание жира в коже, %	Отработка жировальной ванны, %
По предлагаемому способу	3	32-35	1-9	7,5-7,6	92
Сульфированные окисленные метиловые эфиры (базовый объект по способу [1])	2,5	45	1-9	7,4-7,5	92
Сульфированный жир морских животных и рыб (по способу [2])	1 ч 25 мин	40	4-8,5		

25

Таблица 3

Показатели	Базовый объект	Предлагаемый способ
Дополнительное количество окисленных метиловых эфиров, эмульгируемых с помощью эмульгатора, % от количества эмульгатора	20	38
Общее количество нейтральных органических соединений, эмульгируемых сульфированной частью эмульгатора, %	150	240
Устойчивость эмульсии, ч, не менее	2,5	3,0
Устойчивость к солям жесткости (Ca^{++}, Mg^{++})	Не устойчив	Устойчив
Температура плавления, °С	45	32
Устойчивость в интервале pH	1-9	1-9
Содержание жира в коже, %	7,4-7,5	7,5-7,6
Отработка жировальной ванны, %	92	92

ВНИИПИ Заказ 2624/21 Тираж 384 Подписное

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4