



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57158

Patent dodatkowy
do patentu: _____

Kl. 12 o, 5/04

Zgłoszono: 18. II. 1966 (P 112 998)

Pierwszeństwo: 23. VII. 1965 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

MKP C 07 c

141/10

Opublikowano: 10. VI. 1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: Rolf Grimmer, Gerhard Moser

Właściciel patentu: VEB Fettchemie, Karl-Marx-Stadt (Niemiecka Repu-
blika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania siarczanów związków organicznych za pomocą technicznego kwasu amidosulfonowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania siarczanów związków organicznych na drodze siarczanowania związków zawierających grupy wodorotlenowe, na przykład alkoholi i ich produktów etoksyłowania, alkilofenoli etoksyłowanych, zwłaszcza nienasyconych alkoholi alifatycznych, za pomocą technicznego kwasu amidosulfonowego.

Znane jest wytwarzanie siarczanów związków zawierających grupy wodorotlenowe za pomocą kwasu amidosulfonowego. Stosowanie jako środka siarczanującego kwasu amidosulfonowego jest szczególnie korzystne w przypadku siarczanowania związków nienasyconych zawierających grupy wodorotlenowe, gdyż w czasie tej reakcji podwójne wiązania nienasyconych związków nie są atakowane i w wyniku tego otrzymuje się wartościowe powierzchniowo czynne związki, których wytwarzanie innymi sposobami jest kłopotliwe, na przykład wskutek powstawania adduktów środka siarczanującego z rozpuszczalnikami organicznymi albo z solami metali alkalicznych kwasów tlenowych. Siarczanowanie związków nasyconych zawierających grupy wodorotlenowe za pomocą kwasu amidosulfonowego jest również korzystne z tego względu, że siarczanowanie i zobojętnianie przeprowadza się w jednej operacji.

Znany jest sposób siarczanowania wyżej wymienionych związków za pomocą kwasu amidosulfonowego w obecności związków zawierających

2

azot jak amidy, aminy i zasady heterocykliczne, działające katalitycznie.

Inne znane sposoby siarczanowania związków zawierających grupy wodorotlenowe za pomocą kwasu amidosulfonowego przebiegają w obecności bezwodnego rozpuszczalnika organicznego.

We wszystkich znanych sposobach zadowalający przebieg procesu jak i odpowiednio wysoki stopień siarczanowania osiąga się tylko wtedy, gdy stosuje się czysty i suchy kwas amidosulfonowy.

Kwas amidosulfonowy wytwarzany powszechnie stosowanym sposobem zarówno przy użyciu oleum i mocznika, jak również przy użyciu trójtlenku siarki i amoniaku zawiera domieszkę wody i stanowi techniczny kwas amidosulfonowy. Obecność wody nawet w minimalnej ilości zakłóca przebieg reakcji siarczanowania.

Techniczny kwas amidosulfonowy może być zastosowany do siarczanowania związków zawierających grupy wodorotlenowe, jedynie po uprzednim usunięciu wody przez przekrystalizowanie i wysuszenie.

Odwadnianie technicznego kwasu amidosulfonowego jest związane z dużymi trudnościami, gdyż zawiera on pozostałości kwasu siarkowego, pochodzące z procesu produkcyjnego. Jeżeli jako środek siarczanujący stosuje się techniczny kwas amidosulfonowy, który może zawierać do 5% wody, początkowy przebieg reakcji siarczanowania jest poważnie zakłócony. Przyspieszenie przebiegu re-

akcji przez podniesienie temperatury jest niewskazane, gdyż reakcja w dalszym stadium jest egzotermiczna i przebiega w sposób burzliwy, co nie pozwala na utrzymanie określonej temperatury, a poza tym wydziela się nadmierna ilość gazów powodujących silne pienienie się mieszaniny w naczyniu, w którym prowadzony jest proces. Taki przebieg procesu powoduje rozkład produktu reakcji i powstawanie niepożądanych ubocznych substancji. Roztwór wodny produktu otrzymanego powyższym sposobem, jest mętny, a jego zdolność piorąca, pienienia się i zwilżania są znacznie obniżone.

Stosowanie technicznego kwasu amidosulfonowego do siarczanowania związków zawierających grupy wodorotlenowe było dotychczas niemożliwe nawet przy użyciu znanych środków katalizujących, jak również w obecności bezwodnego rozpuszczalnika organicznego.

Celem wynalazku jest wytwarzanie siarczanów związków zawierających grupy wodorotlenowe za pomocą technicznego kwasu amidosulfonowego w warunkach, które pozwolą na otrzymanie produktu o pełnej wartości użytkowej jak w przypadku stosowania czystego kwasu oraz w aparaturze stosowanej w znanych metodach i przy użyciu łatwo dostępnych środków chemicznych.

Stwierdzono, że techniczny kwas amidosulfonowy może być stosowany jako środek siarczanujący związki zawierające grupy wodorotlenowe, jeżeli do technicznego kwasu amidosulfonowego doda się przed reakcją siarczanowania dwufosforan albo polifosforan metalu alkalicznego, na przykład taki jak dwufosforan czterosodowy, trójfosforan pięciosodowy, sześciometafosforan potasowo-sodowy albo ich mieszaniny. Fosforan dodawany w ilości 3—15% w stosunku do użytego kwasu amidosulfonowego pozwala na całkowite zahamowanie szkodliwych ubocznych reakcji w czasie siarczanowania. Sposobem według wynalazku, otrzymuje się produkt końcowy równoważnościowy z produktem otrzymanym przy użyciu czystego i suchego kwasu amidosulfonowego.

Sposobem według wynalazku techniczny kwas amidosulfonowy przed reakcją siarczanowania ko-

% wody w 100 g kwasu amidosulfonowego	Oleum (25% wolnego SO ₃) g	Na ₄ P ₂ O ₇ g	Na ₄ P ₁₀ g	(Na PO ₃) _x g	Zawartość ^{*)} wody w %
10	20				6,8
7		3			3,0
7		6			2,6
7		10			1,0
7			3		2,0
7			10		0,5
4			10		0,3
4,3			20		0,2
5		10			0,4
6				5	3,0
6				15	0

*) Zawartość wody oznaczono za pomocą destylacji azeotropowej z ksylenem. Oznaczenie przeprowadzono po uprzednim ogrzewaniu kwasu amidosulfonowego z dodatkiem fosforanu w ciągu 15 minut w temperaturze 80°C.

rzystnie ogrzewa się w temperaturze 70—80°C w ciągu 15—20 minut z fosforanem lub polifosforanem metali alkalicznych, takich jak sól lub potas lub ich mieszanin, intensywnie mieszając, po czym po tej obróbce wstępnej dodaje się pozostałe składniki.

Poniższa tablica podaje zawartość wody w kwasie amidosulfonowym po wstępnej obróbce w stosunku do zawartości wody znajdującej się w technicznym kwasie.

W niżej podanych przykładach wyjaśniono bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. W naczyniu emaliowanym miesza się intensywnie 100 g kwasu amidosulfonowego o zawartości wody 4,5% z 8 g dwufosforanu czterosodowego w ciągu 15 minut w temperaturze 75°C. Następnie przy ciągłym mieszaniu i w tej samej temperaturze dodaje się 30 g mocznika i 140 g alkoholu laurylowego ogrzanego do temperatury 100°C. Po czym przy ciągłym intensywnym mieszaniu mieszaninę ogrzewa się do temperatury 125°C. Ciepło tej reakcji wpływa na podniesienie temperatury do około 135°C. Otrzymuje się produkt o konsystencji mazistej. Jeżeli próbka otrzymanego produktu rozpuszcza się klarownie w wodzie, siarczanowanie uważa się za zakończone. W tym przypadku produkt końcowy otrzymuje się po około 15 minutach siarczanowania. Stopień siarczanowania wynosi 94.

Jeżeli siarczanowanie prowadzi się w tych samych warunkach ale bez dodatku dwufosforanu czterosodowego, wówczas mieszanina reakcyjna silnie pieni się, a próbka produktu końcowego rozpuszcza się w wodzie powodując zmętnienie. Stopień zsiarczanowania wynosi tylko 87.

Przykład II. 100 g kwasu amidosulfonowego o zawartości wody 5% miesza się z 10 g trójfosforanu pięciosodowego jak w przykładzie I. Następnie dodaje się 30 g mocznika i 20 g produktu siarczanowania otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I oraz 175 g nienasyconego alkoholu alifatycznego (liczba jodowa 70; liczba hydroksylowa 210). Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się przy intensywnym mieszaniu aż do momentu, gdy temperatura reakcji podniesie się do 140°C. Po 30 minutach otrzymuje się końcowy produkt, który rozpuszcza się klarownie w wodzie, a stopień jego siarczanowania wynosi 94.

Alkohol alifatyczny, otrzymany po kwaśnej hydrolizie produktu siarczanowania posiada liczbę jodową 68. Podczas prowadzenia procesu w tych samych warunkach lecz bez dodatku fosforanu nie nastąpiło siarczanowanie.

Przykład III. 100 g technicznego kwasu amidosulfonowego o zawartości 4,5% wody miesza się z 10 g trójfosforanu pięciosodowego tak jak to podano w przykładzie I. Następnie dodaje się 20 g mocznika i 300 g eteru oktylofenyloвого glikolowego ogrzanego do 110°C, po czym otrzymaną mieszaninę mieszając ogrzewa się w ciągu godziny do temperatury 125°C do zakończenia reakcji siarczanowania. Siarczanowanie przebiega bez pienienia się mieszaniny, otrzymany produkt rozpuszcza się klarownie w wodzie, przy czym w celu zapobiegania rozpadowi tego produktu

w kwaśnym roztworze wodnym zobojętnia się roztwór do wartości $\text{pH} = 7-8$ za pomocą rozcieńczonego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego.

Przykład IV. W mieszarce odśrodkowej ze stali nierdzewnej o pojemności 300 litrów umieszcza się 33 kg technicznego kwasu amidosulfonowego o zawartości 3,5% wody, 1 kg dwufosforanu czterosodowego i 1 kg sześciometafosforanu potasowo-sodowego i mieszając intensywnie otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do temperatury 80°C w ciągu 20 minut. Następnie dodaje się 10 kg mocznika i ogrzewa do temperatury 115°C mieszaniny składającej się z 52 kg nienasyconego alkoholu alifatycznego i 18 kg nienasyconego alkoholu alifatycznego etoksylovanego (1 : 6). Reakcja siarczanowania rozpoczyna się po ogrzaniu uzyskanej mieszaniny do temperatury 105°C i kończy się z chwilą, kiedy temperatura osiąga 140°C . Miesza się w ciągu 20 minut, a czas trwania reakcji wynosi około 50 minut. Otrzymany produkt rozpuszcza się w wodzie dając klarowny roztwór.

Stopień siarczanowania tego produktu wynosi 95. Jeśli reakcję prowadzi się w takich samych warunkach ale bez dodatku fosforanu, wówczas mieszanina reakcyjna pieni się, produkt otrzymany rozpuszcza się w wodzie ze zmętnieniem, posiada stopień siarczanowania 87 oraz wykazuje nie wystarczającą zdolność piorącą i zdolność odtłuszczania.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania siarczanów związków organicznych zawierających grupy wodorotlenowe, zwłaszcza nienasyconych alkoholi alifatycznych i etoksylovanych alkilofenoli za pomocą technicznego kwasu amidosulfonowego, **znamienny tym**, że stosuje się techniczny kwas amidosulfonowy traktowany przed reakcją siarczanowania fosforanem lub polifosforanem metali alkalicznych lub ich mieszaniną w ilości 3—15% w stosunku do kwasu amidosulfonowego.