



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204 939

(11) (B1)

(51)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13. 08. 79
(21) PV 8686-79

(51) Int. Cl.³ C 11 D 1/04

(40) Zveřejněno 31. 07. 80
(45) Vydáno 01 07 83

(75)
Autor vynálezu PETERKA VLASTIMIL ing., ROZTOKY U KŘIVOKLÁTU, HAUMER JAROSLAV ing.,
KEPL JIŘÍ ing., RAKOVNÍK, VODÁK ZDENĚK RNDr., NIKL STANISLAV ing. a
VÁCHA JAROSLAV RNDr., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Kapalně tenzidy na bázi sulfojantaránů

1

Významné místo mezi povrchově aktivními látkami mají sulfoestery odvozené od polykarboxylových kyselin a jejich esterů. V literatuře je popsáno použití celé řady sloučenin tohoto druhu, ale v průmyslové praxi se využívá sulfoftalátů, sulfotrikarboxylátů; nejrozšířenější jsou estery solí kyseliny sulfojantarové, nazývané sulfojantarany. Sulfojantarany s kratším alkylovým řetězcem (C_4) mají speciální použití ve fotochemii a elektrochemii. Estery s alkylovým řetězcem C_6 až C_9 byly využívány jako první ze sulfojantaránů a dodnes jsou nejrozšířenější, především díky svým vynikajícím smáčecím vlastnostem. Dodnes jsou prakticky nejúčinnějšími smáčedly. S prodlužujícím se alkylovým řetězcem stoupá i prací schopnost sulfojantaránů. Pro uvedená použití se využívá především diesterů sodných solí sulfojantarové kyseliny. Pro praní surové vlny a vlněných textilií se často využívají i monoestery odvozené od mastných alkoholů C_{12} až C_{18} , etoxylovaných mastných alkoholů a alkanolamidů mastných kyselin s 12ti až 18ti uhlíky v základním skeletu. Monoestery odvozené od mastných alkoholů a etoxylovaných mastných alkoholů nacházejí díky dobrým dermatologickým vlastnostem použití i v kosmetice. Sulfojantarany se v poslední době používají také při práškování detergentů. Jakkoliv jsou samotné sulfojantarany v pevném stavu gelovité a samotné je práškovat nelze, zvyšuje přídavek 1 až 3 hmot. % sulfojantaránů podstatně sypnou hmotnost pracích prášků a snižuje jejich spékavost.

Povrchově aktivní vlastnosti, jako smáčivost, pěnivost a prací schopnost, se zlepšují se vzrůstající molekulovou vahou substituovaného alkyly, ale zároveň s ní klesá i rozpust-

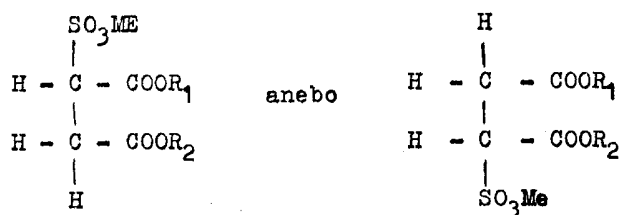
204 939

nost sulfojantaránů. Proto se sulfojantarany uvádějí na trh ve formě koncentrovaných 20ti až 70ti %ních roztoků, ke kterým se pro zvýšení rozpustnosti aktivní látky ve vodě přidává 15 až 30 hmot. % polárního rozpouštědla, vztaženo na celkovou hmotnost komerčního produktu. Jako organického rozpouštědla se využívá etanolu nebo izopropanolu, případně glykolů. Jsou známy i postupy, při kterých se rozpustnost sulfojantaránů zvyšuje vysokým podílem hydrotropního činidla. Tak lze například zvýšit rozpustnost dioktylsulfojantaranu sodného pří-
davkem 3 hmot. dílů močoviny na jeden hmot. díl aktivní látky. Dosud známé tekuté tenzidy na bázi sulfojantaránů obsahující organické rozpouštědlo mají značné nevýhody jak při pří-
pravě, tak i při manipulaci, skladování a aplikaci. Produkt je hořlavý, organické rozpouš-
tédlo a jeho páry mají nepříznivý účinek na lidský organismus.

Vysoký podíl hydrotropního činidla, v tekutých roztocích sulfojantaránů, zabraňuje je-
jich širšímu využití, způsobuje znečištění odpadních vod, a protože hydrotropní činidlo ne-
má pro vlastní užité hodnoty výrobku žádný význam, nejsou zanedbatelné ani ekonomické ne-
výhody jeho použití. Poměrně vysoký podíl organického rozpouštědla zhoršuje i dermatologic-
ké vlastnosti produktu. Při práškování detergentů, které se provádí ve styku s horkým
vzduchem může vyšší podíl par organického rozpouštědla vést ke vzniku výbušných směsí a za-
příčinit havárii, případně i výbuch zařízení. Z uvedených důvodů jsou hledány kapalně ten-
zidy s omezeným množstvím ztekucujících látek, jako jsou hydrotropní činidla, nebo organic-
ká rozpouštědla.

Nyní bylo zjištěno, že podstatně omezený podíl ztekutujících látek při zachování sta-
bility a dobré tekutosti mají kapalně tenzidy na bázi solí esterů kyseliny sulfojantarové
podle vynálezu, které obsahují

20 až 75 hmot. dílů solí mono anebo diesterů kyseliny sulfojantarové obecného vzorce



kde Me je alkalický kov amonium nebo amin,

R_1 je lineární, rozvětvený nebo etoxylovaný alkyl C_4 až C_{22} a

R_2 je lineární, rozvětvený nebo etoxylovaný alkyl C_4 až C_{22} ,

alkalický kov, amonium, prvek ze skupiny žíravých zemin
nebo amin,

0,1 až 3 hmot. díly alkoholu použitého k esterifikaci,

0,1 až 15 hmot. dílů glycidů,

0,1 až 10 hmot. dílů obtížně definovatelných produktů vedlejších reakcí a

20 až 75 hmot. dílů vody.

V případě, že je požadován výrobek s nízkou viskozitou nebo pokud má být produkt dále
ztekucen, může být tenzid dále naředěn přípravkem 1 až 10 hmot. dílů alkoholu anebo glykolu
s C_1 až C_4 .

Pokud byl pro urychlení sulfitační reakce použit čpavek jehož zápach by byl při aplikaci na záadu, lze jej v produktu potlačit přidavkem 0,1 až 3 hmot. díly formaldehydu, který přispívá i k vyjasnění produktu.

Kapalné tenzidy podle vynálezu jsou za teploty 20 °C dobře tekuté s viskozitou 60 až 300 mPa.s, s bodem zákalu kolem 0 °C a zachovávají si vynikající smáčivost a ostatní povrchové aktivní vlastnosti typické pro sulfojantarany. Nacházejí použití ve všech odvětvích, ve kterých se aplikují klasické formulace sulfojantaránů a vzhledem ke sníženému obsahu těkavých rozpouštědel je lze použít i v dalších oborech, ve kterých je množství těkavého organického rozpouštědla na záadu. Přídavek polyhydroxysloučenin typu glycid dovoluje významně snížit obsah těkavého organického rozpouštědla, takže ve většině případů postačí ke ztekucení, v kombinaci s glycidem, pouze zbytkový obsah alkoholu použitého k esterifikaci výchozího maleátu.

V případě, že je požadován produkt s minimální viskozitou, lze nasulfitovaný produkt naředit přidavkem alkoholu nebo glykolu. Lze také přidat alkohol nebo glycid přímo do sulfitační směsi. Uvedeným postupem se vždy dosáhne snížení viskozity, ale v některých případech může dojít k nežádoucímu zvýšení bodu zákalu, případně k rozdělování produktu. Fázové rovnováhy a homogenizace produktu jsou zejména u diesterů sulfojantarové kyseliny s 6 až 9 uhlíky v řetězci alkoholové skupiny velmi komplikované a použití jednotlivých zředovacích a ztekucujících substancí je do značné míry individuální. U této skupiny esterů má také velký vliv na výsledné reologické vlastnosti přítomnost monoesterů. Negativní vliv monoesterů, které způsobují zgelovatění produktů lze často dobře potlačit právě přidavkem organického rozpouštědla ze skupiny alkoholů nebo glykolů. V kombinaci s glycidy je však nutný přídavek organického rozpouštědla k produktu nižší, než když je aplikováno samotné.

Pro urychlení sulfitační reakce je jako báze často přidáván amoniak, který má mírné bazické účinky (v porovnání s hydroxidy alkalických kovů), takže nedochází ke zmydelnění esterových skupin v produktu. Pokud při některých aplikacích produktu je nepříjemný pach amoniaku na záadu, lze jej potlačit přidavkem formaldehydu. Formaldehyd dobře reaguje i s nezreagovaným sulfitačním činidlem, takže jeho aplikací se produkt vyjasňuje.

Kromě hlavních požadovaných chemických reakcí, tj. esterifikace maleinové kyseliny či maleinanhydridu a adice hydrogensířičitanu na ester maleinové kyseliny probíhá při přípravě sulfojantaránů celá řada vedlejších reakcí, jako reakce alkoholu i maleinové kyseliny s katalyzátory používanými při esterifikaci, reakce na dvojně vazbě maleátů, reakce sulfitačního činidla s přidávanými bázemi, případně s formaldehydem, reakce formaldehydu s aplikovanou bází atd.

Identifikovat jednotlivé komponenty těchto vedlejších reakcí je na hranici dnešních možností analytické chemie a pro vlastní použití výrobku nemají význam.

204 939

Příklad 1

Sulfitací di(2-etylhexyl) maleátu vodným roztokem hydrogensířičitanu sodného byl připraven di(2-etylhexyl) sulfojantaran sodný ve formě gelovitého produktu o složení:

di(2-etylhexyl) sulfojantaran sodný	58	hmot. dílů
2-etylhexanol	1	hmot. díl
amoniak (jako NH_3)	1,5	hmot. dílu
voda	39	hmot. dílů a
neidentifikované podíly vedlejších reakcí maximálně	2	hmot. díly.

Gel sulfojantaranu byl naředěn přídavkem 4 hmot. dílů sorbitu a zápach amoniaku byl potlačen přídavkem 2 hmot. dílů 40 % vodného roztoku formaldehydu. Rezultoval produkt o složení:

di(2-etylhexyl) sulfojantaran sodný	55	hmot. dílů
2-etylhexanol	0,94	hmot. dílu
sorbit	3,8	hmot. dílu
voda	38	hmot. dílů a
neidentifikované podíly maximálně	4	hmot. díly.

Výsledný produkt byl čirý s bodem zákalu 0 °C a měl viskozitu 180 mPa.s. Produkt měl stejně dobré smáčecí, prací a ostatní povrchově aktivní vlastnosti jako produkt klasické formulace, který obsahuje 20 % etanolu. Přídavkem 5 hmot. dílů etanolu ke 100 hmot. dílům produktu připraveného výše uvedeným postupem poklesla jeho viskozita na 70 mPa.s, ale bod zákalu se zvýšil na 7 °C.

Příklad 2

Sulfitací dioktylmaleátu vodným roztokem hydrogensířičitanu sodného za přítomnosti monoetanolaminu a směsi xylitu s manitem byl připraven produkt o složení:

dioktylsulfojantaran sodný	50	hmot. dílů
oktanol	2	hmot. díly
monoetanolamin	0,8	hmot. dílu
xylit a manit	8	hmot. dílů
voda	37	hmot. dílů a
neidentifikované podíly max.	2	hmot. díly.

Takto připravený produkt měl viskozitu 195 mPa.s a bod zákalu 5 °C. Pokud byl připraven produkt bez přídavku směsi glycidů, byl za běžných teplot prakticky tuhý a rozděloval se do několika vrstev. Povrchově aktivní vlastnosti produktu podle vynálezu byly shodné s vlastnostmi klasického produktu, který za stejných koncentračních poměrů obsahuje 20 hmot. % etanolu.

Příklad 3

Sulfitací diheptylmaleátu směsí hydrogensířičitanu a sířičitanu sodného ve vodném prostředí byl připraven gel o složení:

diheptylsulfojantaran sodný	65	hmot. dílů
heptanol	3	hmot. díly
voda	30	hmot. dílů a
neidentifikované podíly max.	2	hmot. díly.

Přídavkem sacharosy k nasulfitovanému gelu vznikl dobře tekutý produkt o složení:

diheptylsulfojantaran sodný	57	hmot. dílů
heptanol	2,6	hmot. dílu
sacharosa	13	hmot. dílů a
neidentifikované podíly max.	2	hmot. díly.

Produkt měl viskozitu 210 mPa.s a bod zákalu 10 °C. Přídavkem 7 % etanolu poklesla viskozita na 80 mPa.s. Produkt měl stejně dobré povrchové aktivní vlastnosti jako klasická formulace s 15 % etanolu.

Příklad 4

Sulfitací di(2-etylhexyl) maleátu roztokem připraveným z disiřičitanu sodného "in situ" byl připraven produkt o složení:

di(2-etylhexyl)sulfojantaran sodný	60	hmot. dílů
2-etylhexanol	0,3	hmot. dílu
amoniak (jako NH ₃)	1	hmot. díl
voda	37	hmot. dílů a
neidentifikované podíly max.	2	hmot. díly.

Produkt měl gelovitou, obtížně tekoucí konsistenci. Přídavkem vodného roztoku sorbitu byl gel ztekucen. Zápach čpavku byl odstraněn přídavkem vodného roztoku formaldehydu.

Rezultující produkt měl složení:

di(2-etylhexyl) sulfojantaran sodný	57	hmot. dílů
2-etylhexanol	0,3	hmot. dílu
sorbit	2	hmot. díly
voda	39	hmot. dílů a
neidentifikované podíly max.	4	hmot. díly.

Produkt měl viskozitu 250 mPa.s a bod zákalu -4 °C. Povrchově aktivní vlastnosti produktu byly shodné s produktem, který obsahoval 20 % etanolu.

Příklad 5

Sulfitací směsi esterů maleinové kyseliny vodným roztokem hydrogensířičitanu a sířičitanu sodného byl připraven produkt o složení:

204 939

Směs mono a di esterů sodných solí sulfojantarové kyseliny s alkylovým řetězcem se 14 až 22 atomy uhlíku; alkylový řetězec je etoxylovaný 2 až 4 moly etylenoxidu (I)

směs I	40	hmot. dílů
propylenglykol	5	hmot. dílů
voda	53	hmot. dílů a
neidentifikované podíly max.	2	hmot. díly.

Vzniklá vysoce viskozní směs byla naředěna přidavkem vodného roztoku směsi glukosy a fruktosy za vzniku produktu o složení:

směs I	33	hmot. dílů
propylenglykol	4	hmot. díly
glukosa a fruktosa	0,5	hmot. dílů
voda	44	hmot. dílů a
neidentifikované podíly max.	2	hmot. díly.

Výsledný produkt byl dobře tekutý s bodem zákalu 11 °C a měl stejně dobré povrchové aktivní vlastnosti jako produkt s 10 % propylenglykolu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kapalně tenzidy na bázi solí esterů kyseliny sulfojantarové, vyznačené tím, že obsahují 20 až 75 hmot. dílů solí mono anebo di esterů kyseliny sulfojantarové obecného vzorce



kde Me je alkalický kov, amonium nebo amin,

R_1 je lineární, rozvětvený nebo etoxylovaný alkyl C_4 až C_{22} a

R_2 je lineární, rozvětvený nebo etoxylovaný alkyl C_4 až C_{22} ,

alkalický kov, amonium, prvek ze skupiny žíravých zemin
nebo amin,

0,1 až 3 hmot. díly alkoholu použitého k esterifikaci,

0,1 až 15 hmot. dílů glycidů,

0,1 až 10 hmot. dílů obtížně definovatelných produktů vedlejších reakcí,

20 až 75 hmot. dílů vody.

2. Kapalné tenzidy podle bodu 1, vyznačené tím, že obsahují 1 až 10 hmot. dílů alkoholu anebo glykolu s C_1 až C_4 .
3. Kapalné tenzidy podle bodu 1 nebo 2, vyznačené tím, že obsahují 0,1 až 3 hmot. díly formaldehydu.