



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232661
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 02 04 80
(21) (EV 2284-80)

(40) Zveřejněno 17 07 84

(45) Vydáno 15 12 86

(51) Int. Cl.³
C 11 D 1/28

(75)

Autor vynálezu

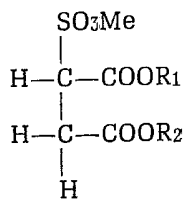
NIKL STANISLAV ing., ÚSTÍ nad Labem, ŘEPKA JAN dipl. tech.,
BOLETICE nad Labem

(54) Způsob přípravy kapalných tenzidů na bázi solí esterů kyseliny
sulfojantarové

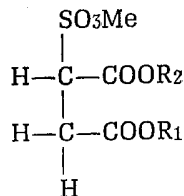
1

2

Vynález se týká způsobu přípravy kapalných tenzidů na bázi sulfojantarů obecného vzorce



nebo



sulfitací esterů maleinové kyseliny příslušným siřičitanem za přítomnosti 1 až 15 % hmotnostních alkoholu použitého při esterifikaci maleinové kyseliny. Po skončení sulfitace a ochlazení se přidá 3 až 15 % hmot. alkoholu C₁ až C₄.

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

Významná skupina povrchově aktivních látek odvozená od kyseliny sulfojantarové, respektive jejích solí se běžně nazývá sulfojantarany. Průmyslové využití sulfojantarů jako smáčedel a pracích prostředků je známé již od třicátých let tohoto století.

Při jejich přípravě se vychází většinou z esterů kyseliny maleinové, které se sulfítují roztokem hydrogensířičitanu, sířičitanu nebo oxidem sířičitým. Roztok sulfitačního činidla se často připravuje „in situ“ z pevného dvojsířičitanu. Sulfitace se provádí v reakční soustavě tvořené zpravidla vodou, sulfitačním činidlem a esterem kyseliny maleinové.

Vzhledem k nepatrné vzájemné mísitelnosti esteru maleinové kyseliny s nasyceným roztokem sulfitačního činidla, stává se rychlost přestupu hmoty mezi těmito dvěma kapalnými fázemi řídicím dějem a je rozhodující, alespoň v počátečním stadiu reakce, pro úhrnnou reakční rychlost. Proto se vzájemná mísitelnost obou vrstev zvyšuje přidávkou 10 až 30 % hmot. organického rozpouštědla ze skupiny alkoholů nebo glykolů. Při sulfitaci diesterů maleinové kyseliny se pro zvýšení vzájemné mísitelnosti a tím i zkrácení doby reakce osvědčil přidávek bazických látek, ale přítomnost organického rozpouštědla je i nadále nutná, pokud má být v průmyslově schůdných podmínkách dosaženo reakční doby sulfitace maximálně 2 až 5 hodin. Bez přítomnosti organického rozpouštědla se reakční doba podstatně prodlužuje.

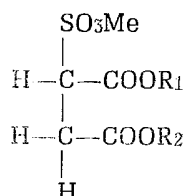
Obvyklým organickým rozpouštědlem jsou lineární alkoholy neomezeně mísitelné s vodou, z nichž je nejužívanější etanol. Vzhledem k nízkému bodu vzplanutí a vysoké tenzi alkoholu, tvoří však páry nad sulfitační směsí výbušnou směs se vzduchem. Při tlakové sulfitaci, která je dnes běžně používána, zvyšuje těkavý alkohol podstatně tenzi par, takže sulfitační aparaturu je nutné dimenzovat na vyšší tlak. Také výsledný produkt je při obsahu cca 20 % alkoholu hořlavinou.

Pro snížení požárního rizika se sulfitace provádí často za přítomnosti glykolů, které mají cca o 100 °C vyšší bod varu, takže v parách nad sulfitační směsí převažuje voda, páry pak nelze zapálit a také výsledný tlak par nad sulfitační směsí je nižší než při použití alkoholu. Glykoly však mají podstatně horší ztekucující účinek než alkoholy, ekonomicky jsou méně výhodné a některé z nich jsou jedovaté.

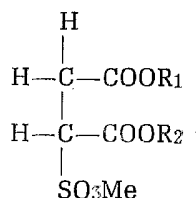
Ztekucení sulfitační směsi lze také dosáhnout polyhydroxysloučeninami typu glycidů. Při ztekucení glycidů má sulfitační směs podstatně vyšší viskozitu než při ztekucení alkoholem nebo glykolem a je nutné úzkostlivě dodržet technologický postup, zejména sulfitační dobu, jinak rezultují ob-

tížně tekoucí, slizovité až gelovité produkty. Nejsnáze dostupné glycidy jsou aldosity nebo ketosy, které jsou schopny reakce se sulfítujícími činidly, takže je nutné je přidat až po skončení vlastní sulfitace, což komplikuje technologický proces. Neztekucený produkt je totiž značně viskózní a rozpouštění glycidu v něm je značně obtížné.

Podle vynálezu bylo zjištěno, že uvedené nevýhody přípravy kapalných tenzidů na bázi solí esterů kyseliny sulfojantarové obecného vzorce



a/nebo



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 žiravých zemin nebo amin, sulfitací odpovídajících esterů maleinové kyseliny při teplotách 40 až 150 °C, za atmosférického tlaku nebo přetlaku do 0,6 MPa, příslušným sířičitanem, hydrogensířičitanem nebo disiřičitanem, s výhodou za přítomnosti hydroxidu alkalického kovu a s výhodou v reakčním systému homogenizovaném předložením a/nebo přidávkou povrchově aktivní látky lze odstranit postupem, který spočívá v tom, že se sulfitace provádí v přítomnosti

1 až 15 % hmot. glykolu
0,05 až 5 % hmot. alkoholu použitého k esterifikaci maleinové kyseliny

a po skončení sulfitace a ochlazení se k sulfitační směsi přidá 3 až 15 % hmot. alkoholu C_1 až C_4 , vztaženo na celkovou hmotnost sulfitační směsi.

Způsobem podle vynálezu se připraví tenzidy s bodem zákalu kolem 0 °C s vynikající smáčivostí a povrchově aktivními vlastnostmi. V porovnání s postupy, při kterých je sulfitační směs ztekucena samotným al-

koholem C₄ až C₁₄ je tenze hořlavých par podstatně nižší, při refluxování směsi organické rozpouštědlo — voda převažuje v první fázi voda do té míry, že páry nelze zapálit.

V porovnání s postupy, při kterých je používán samotný glykol, mají výsledné produkty podstatně nižší viskozitu a náklady na ztekucení sulfitační směsi jsou také podstatně nižší.

Příklad 1

V laboratorní baňce bylo smícháno 150 hmot. dílů esteru maleinové kyseliny o obsahu 144 hmot. dílů di(2-ethylhexyl)maleátu, 1,5 hmot. dílů mono(2-ethylhexyl)maleátu a 4,5 hmot. dílů 2-ethylhexanolu se 42 hmot. díly hydrogensířičitanu sodného, 19 hmot. díly propylenglykolu (4,6 % hmot. sulfitační směsi), 6 hmot. díly čpavkové vody, 37 hmot. dílů předem připraveného reakčního produktu 50% roztoku di(2-ethylhexyl)sulfojantararu a 150 hmot. díly vody. Za 1,5 hodiny sulfitace za varu pod zpětným chladičem byla sulfitace ukončena přidáním 7 g formalinu. Výsledný produkt obsahoval 51 % aktivních látek, a byl zakalený. Po přidání 32 g etanolu (7,2 % hmot.) byl získán velmi dobře tekutý čirý produkt s obsahem 48 % aktivních látek.

Příklad 2

Ke 150 hmot. dílům dioktylmaleátu, 1,5 hmotovým dílům oktanolu bylo přidáno 55 hmotových dílů směsi mono- a dipropylenglykolu, 42 hmot. dílů hydrogensířičitanu sodného, 7 hmot. dílů čpavkové vody, 40 hmotových dílů předem připraveného 50% roztoku dioktylsulfojantararu sodného, 113 hmotových dílů vody a sulfitováno za varu pod zpětným chladičem po dobu 40 minut. Potom byla sulfitace ukončena přidáním 7 hmot. dílů formaldehydu. Výsledný produkt byl kalný, mírně gelovitý. Přidáním 12 hmot. dílů metanolu byl získán velmi dobře tekoucí produkt s obsahem 50 % aktivních látek.

Příklad 3

Esterifikací maleinanhydridu směsí mastných alkoholů C₁₄ až C₂₀, které byly etoxylovány 2 až 4 moly etylenoxidu na jednu molekulu mastného alkoholu, byla připravena směs mono- a diesterů maleinové kyseliny. Ke 150 hmot. dílům této směsi bylo přidáno 200 hmot. dílů 25% vodného roztoku hydrogensířičitanu sodného, 5 hmot. dílů 40% vodného roztoku NaOH a 5 hmot. dílů ethylenglykolu 1,4 % hmot. sulfitační

směsi. Směs byla sulfitována při 80 °C 40 minut. Po ochlazení na 30 °C bylo ke směsi přidáno 10 hmot. dílů ethylalkoholu (2,8 % hmotnosti produktu). Výsledný produkt byl čirý a dobře tekutý.

Příklad 4

Do míchaného reaktoru bylo nadávkováno 1550 hmot. dílů esteru maleinové kyseliny s obsahem 46 hmot. dílů 2-ethylhexanolu, 16 hmot. dílů mono(2-ethylhexyl)maleátu a 1498 hmot. dílů di(2-ethylhexyl)maleátu, ke kterému bylo přidáno 1100 hmot. dílů vody, 180 hmot. dílů propylenglykolu (5,4 % hmotnosti sulfitační směsi), 425 hmotových dílů disiřičitanu sodného, 80 hmotových dílů čpavkové vody a 400 hmot. dílů reakčního produktu připraveného v předchozí operaci. Při teplotě 120 °C sulfitováno 30 minut za přetlaku 0,18 MPa. Pokud bylo sulfitováno s etanolem, byl za této teploty přetlak 0,45 MPa. Po 30 minutách byla směs ochlazená na 70 °C, přidán formaldehyd (80 hmot. dílů) a 250 hmot. dílů etanolu (8,3 % hmotnosti produktu). Výsledný produkt při obsahu 54 % aktivních látek měl viskozitu 80 mPa . s a bod zákalu -5 °C. Bod vzplanutí nebylo možné stanovit, produkt nebyl hořlavinou a páry nad produktem netvořily se vzduchem výbušnou směs. Pokud byl produkt ztekucen 10 % glycidu, konkrétně byl použit sorbit, měl viskozitu 180 mPa . s a bod zákalu 7 °C. Při ztekucení samotným etanolem měl produkt bod vzplanutí 48 °C a páry nad ním tvořily se vzduchem výbušnou směs.

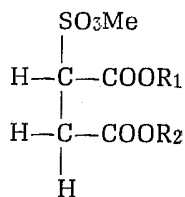
Příklad 5

Ke 150 hmot. dílům dihexylmaleátu, 1,5 hmot. dílům hexanolu a 3 hmot. dílům monohexylmaleátu bylo přidáno 25 hmot. dílů monopropylenglykolu, 7 hmot. dílů diethylentriaminu, 30 hmot. dílů předem připraveného roztoku dihexylsulfojantararu sodného, 110 hmot. dílů vody a 55 hmot. dílů disiřičitanu sodného. Sulfitace probíhala při 125 °C za přetlaku 0,22 MPa. Po 1 hodině sulfitace byla reakce ukončena ochlazením. Kalný sulfitační produkt byl ztekucen přidáním 25 hmot. dílů směsi etanolu s propanolem. Výsledný produkt byl čirý s viskozitou 75 mPa . s, bodem zákalu -10 °C. Páry nad produktem netvořily se vzduchem výbušnou směs a produkt nebylo možné zapálit.

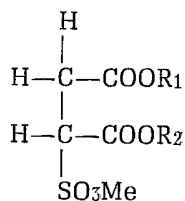
Pokud bylo ke ztekucení použito samotného etanolu (50 hmot. dílů), měl produkt bod vzplanutí 45 °C. Při sulfitaci za stejné teploty byl nad produktem s etanolem přetlak par 0,40 MPa.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

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, rozvětvený nebo etoxylovaný alkyl C₄ až C₂₂ a

R₂ je lineární, rozvětvený nebo etoxylovaný alkyl C₄ až C₂₂, alkalický kov, amonium, prvek ze skupiny žiravých zemin nebo amin,

sulfitací odpovídajících esterů maleinové kyseliny při teplotách 40 až 150 °C, za atmosférického tlaku nebo přetlaku do 0,6 MPa, příslušným siřičitanem, hydrogensířičitanem nebo disiřičitanem, s výhodou za přítomnosti hydroxidu alkalického kovu a s výhodou v reakčním systému homogenizovaném předložením a/nebo přídavkem povrchově aktivní látky, vyznačený tím, že se sulfitace provádí v přítomnosti

1 až 15 % hmot. glykolu

0,1 až 5 % hmot. alkoholu použitého k esterifikaci maleinové kyseliny

a po skončení sulfitace a ochlazení se k sulfitační směsi přidá 3 až 15 % hmot. alkoholu s 1 až 4 uhlíky v řetězci, vztaženo na celkovou hmotnost sulfitační směsi.