



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45710

Kl. 12 o, 23/01

Dolnośląskie Zakłady Chemiczne*)

Zarów k/Świdnicy, Polska

Sposób wytwarzania środka powierzchniowo - czynnego z grupy alkiloarylosulfonianów

Patent trwa od dnia 5 listopada 1960 r.

Znane środki powierzchniowo-czynne, należące do grupy alkiloarylosulfonowych, przeważnie zawierają łańcuchy węglowodorowe o 12-tu i więcej atomach węgla, co ma zasadniczy wpływ na wysokie koszty produkcji tych związków. Właściwości tych produktów rzadko skupiają w sobie wszystkie cechy dobrego środka powierzchniowo - czynnego. Na przykład związek wykazujący dobre właściwości emulgujące nie posiada dostatecznych właściwości pieniających itd.

Celem wynalazku jest wytworzenie nowego środka powierzchniowo-czynnego należącego do grupy środków alkiloarylosulfonowych, który wykazywałby bardzo dobre właściwości emulgujące, pieniące, piorące, dyspergujące, zwilżające, czyszczące i myjące.

Stwierdzono, że można uzyskać doskonałe środki powierzchniowo-czynne przy znacznym zmniejszeniu długości łańcucha bocznego, na-

wet do węglowodoru zawierającego 5 atomów węgla, jeżeli w cząsteczce związku powierzchniowo-czynnego obecny jest pierścień merkaptobenzimidazolowy.

Sposób według wynalazku polega na poddawaniu kondensacji w środowisku wodnym lub alkoholoalkalicznym ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem, soli metali alkalicznych 2-merkaptobenzimidazolu z węglowodorami o łańcuchach prostych lub rozgałęzionych, zawierającymi co najmniej jeden atom chlorowca w łańcuchu, ewentualnie dodatkowo zawierającymi grupę lub grupy eterowe lub grupę lub grupy hydroksylowe, przy czym otrzymany 2-alkilomerkaptobenzimidazole poddaje się sulfonowaniu na kwasy 2-alkilomerkaptobenzimidazolo-6-sulfonowe, które z kolei, przeprowadza w sole amonowe lub sole metali alkalicznych. Proces kondensacji prowadzi się przy wartości $\text{pH} = 7-9$.

W celu uzyskania dobrej wydajności procesu kondensacji, konieczne jest dłuższe ogrzewanie obu komponentów, przy słabym wrzeniu śro-

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest inż. Henryk Szulc.

dowiska alkoholoalkalicznego lub wodnego, przy czym korzystne jest prowadzenie procesu w środowisku alkoholoalkalicznym. Skrócenie czasu reakcji można spowodować przez podwyższenie temperatury procesu, np. prowadząc go w zamkniętym autoklawie, pod ciśnieniem. Po zakończeniu reakcji kondensacji (wydajność 94–95%, teorii) odzyskuje się alkohol przez oddestylowanie, a nadmiar alifatycznego chlorowcowęglowodoru — na drodze destylacji z parą wodną. Produkt jeszcze gorący, jako ciężką, oleistą, nierozpuszczalną w wodzie ciecz, oddziela się od warstwy wodno-alkalicznej lub wodnej, przemywa gorącą wodą i studzi. Po ostudzeniu i wysuszeniu, produkt stanowiący 2-alkilomerkaptobenzimidazol sulfonuje się za pomocą oleum lub innych powszechnie stosowanych środków.

W przypadku wyższych alkilomerkaptobenzimidazoli sulfonowanie przebiega trudniej niż związków z krótkimi łańcuchami bocznymi, w związku z czym, proces ten wymaga ostrzejszych warunków reakcji. Najlepsze pod względem barwy produkty uzyskuje się, gdy temperatura reakcji sulfonowania i zobojętniania kwasu sulfonowego, nie przekracza 50°C. Odprowadzenie ciepła wymaga stosowania intensywnego mieszania, gdyż masa subfonacyjna posiada znaczną lepkość, zaś reakcja jest silnie egzotermiczna. Po dodaniu całej ilości alkilomerkaptobenzimidazolu do środka sulfonującego, medium reakcyjne miesza się dalej, utrzymując tę samą temperaturę, w jakiej prowadzono proces.

Tak zwany „okres dojrzewania” trwa od 4-ch do 7-miu godzin, w zależności od użytego środka sulfonacyjnego oraz długości łańcucha bocznego alkilomerkaptobenzimidazolu. Dobre wyniki sulfonowania uzyskuje się przy stosowaniu jako czynników sulfonujących 20–30%-owe oleum. W przypadku stosowania wyżej procentowego oleum, należy sulfonowanie prowadzić w niższej temperaturze.

Po zakończeniu procesu sulfonowania, co poznaje się po rozpuszczalności sulfomasy w niskoprocentowym roztworze wodnym ługu sodowego, otrzymany produkt poddaje się reakcji zobojętniania, za pomocą wodorotlenków metali alkalicznych albo wodorotlenku amonowego. Zależnie od charakteru produktów końcowych, jakie pragnie się otrzymać zobojętnia się całą masę sulfonacyjną, a więc wraz z nadmiarem kwasu siarkowego bądź też masę sulfonacyjną zobojętnia się po usunięciu nadmiaru

kwasu siarkowego. W przypadku pierwszym, masę sulfonacyjną wprowadza się w całości do 20%-owego roztworu wodnego wodorotlenku metalu alkalicznego lub amonu. Dozowanie masy sulfonacyjnej do wodorotlenku prowadzi się z taką szybkością aby temperatura medium reakcyjnego nie przekroczyła 50°C.

Koniec reakcji zobojętniania rozpoznaje się po odczynie środowiska, doprowadzając wartość pH=7–8. Podczas zobojętniania należy okresowo kontrolować wartość pH i przestrzegać aby było zawsze wyższe niż 7.

Produkt zobojętniania stanowi mieszaninę soli metalu alkalicznego lub amonu kwasu 2-alkilomerkaptobenzimidazolo-6-sulfonowego i siarczanu metalu alkalicznego lub amonu. W przypadku drugim masę sulfonacyjną wprowadza się w całości do roztworu wodnego wodorotlenku wapnia z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 50°C. Po zakończeniu procesu zobojętniania (wartość pH=7–7,5 wobec fenoloftaleiny) odsącza się wytrącony siarczan wapnia, zaś przesącz zadaje węglanem sodowym aż do zaniku wytrącania się węglanu wapnia. Osad siarczanu wapnia oddziela się od roztworu wodnego soli sodowej kwasu 2-alkilomerkaptobenzimidazolo-6-sulfonowego, przez odsączenie. Oddzielenie nadmiaru kwasu jest możliwe również na drodze wytrącania kwasu 2-alkilomerkaptobenzimidazolo-6-sulfonowego, przez rozcieńczenie masy sulfonacyjnej wodą.

Jako środek powierzchniowo - czynny otrzymywany sposobem według wynalazku na szczególnie wyróżnienie zasługuje sól sodowa kwasu 2-oktylomerkaptobenzimidazolo-6-sulfonowego.

Przykład. Do kolbki szklanej o pojemności 1,5 litra zaopatrzonej w mieszadło z zamknięciem hermetycznym, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz, wprowadza się 380 g roztworu wodnego soli sodowej 2-merkaptobenzimidazolu, zawierającego 58 g tej soli. Następnie uruchamia się mieszadło, doprowadza wodę do chłodnicy i wkrapla 300 ml etanolu skażonego, oraz 59 g 2-chlorooktanu. Po wdropleniu etanolu i 2-chlorooktanu, zawartość kolbki podgrzewa się do temperatury wrzenia środowiska (około 82°C). W tej temperaturze rozpoczyna się reakcja kondensacji, w wyniku której wydziela się 2-oktylomerkaptobenzimidazol w postaci oleistej brunatnej cieczy. Proces kondensacji prowadzi się około 20 godzin, utrzymując temperaturę wrzenia masy reakcyjnej. W czasie

przewodzenia reakcji kontroluje się okresowo środowisko reakcji, jeśli zachodzi potrzeba dodaje się wodny roztwór wodorotlenku sodowego (20%-owy), w celu utrzymania wartości pH w granicach 7—9. Po zakończeniu procesu kondensacji, zawartość kolbki przenosi się do kolbki destylacyjnej o pojemności dwóch litrów, oddestylowuje etanol, po czym oddestylowuje z parą wodną resztki alkoholu i nadmiar 2-chlorooktanu, które mogą być użyte do następnej szarży. Jeszcze gorącą zawartość kolbki przemyma się gorącą wodą do wartości $\text{pH}=7$, następnie przenosi do parownicy i studzi. Produkt jako ciężki, nierozpuszczalny olej osiada na dnie parownicy, tworząc po ostudzeniu postać asfaltowej masy koloru jasno-brązowego, o temperaturze topnienia około 42°C . Wydajność procesu kondensacji wynosi około 94% teorii. Skrócenie czasu reakcji do 8-miu godzin jest możliwe przez prowadzenie procesu w temperaturze 130°C , pod ciśnieniem.

Otrzymany 2-oktylomerkaptobenzimidazol po wysuszeniu poddaje się procesowi sulfonowania.

W tym celu 300 g oleum 30%-owego wprowadza się do kolbki szklanej pojemności 0,5 litra, zaopatrzonej w mieszanio i termometr. Następnie dodaje się do mechanicznie mieszanego oleum rozdrobniony 2-oktylomerkaptobenzimidazol w ilości 140 g, z taką szybkością, aby temperatura zawartości kolbki nie przekroczyła 50°C . Mieszaninę miesza się, utrzymując temperaturę 50°C , do zaniku zawiesiny w pobranej próbce, przy zadaniu jej niskoprocentowym roztworem wodnym wodorotlenku sodowego do wartości $\text{pH}=7-8$. Przereagowaną masę wlewa się do 800 ml zimnej wody, nie przekraczając przy tym temperatury 50°C . Następnie zubojeśnia się rozcieńczoną mieszaninę wodorotlenkiem wapnia do zaniku reakcji kwaśnej (kongo) i odsacza wytrącony siarczan wapnia, który przemyma się 50 ml wody.

Roztwór soli wapniowej kwasu 2-oktylomerkaptobenzimidazolo-6-sulfonowego, przez zadanie go roztworem wodnym węglanu sodowego (około 10%-owym) do słabo alkalicznej reakcji, przeprowadza się w sól sodową. Po odsączeniu

węglanu wapniowego przesącz odparowuje się do sucha. Otrzymana sól sodowa kwasu 2-oktylomerkaptobenzimidazolo-6-sulfonowego po wysuszeniu tworzy zbitą twardą masę koloru ciemno-brunatnego bez zapachu, przypominającą swą postacią asfalt, który po sproszkowaniu jest koloru jasno-brązowego. Sól sodowa kwasu 2-oktylomerkaptobenzimidazolo-6-sulfonowego otrzymana z surowców technicznych wykazuje temperaturę topnienia około 132°C . Wydajność procesu zubojeśniania wynosi około 97% wydajności teoretycznej. Suszenie soli sodowej kwasu 2-oktylomerkaptobenzimidazolo-6-sulfonowego można pominąć i stosować ją w postaci roztworu. Już 0,7%-owy roztwór wodny soli sodowej kwasu 2-merkaptobenzimidazolo-6-sulfonowego wykazuje bardzo dobre właściwości piorące, emulgujące, pieniące i dyspergujące.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środka powierzchniowo - czynnego z grupy alkiloarylosulfoniaków, znamieny tym, że poddaje się kondensacji w środowisku wodnym lub alkoholalkalicznym ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem sole metali alkalicznych 2-merkaptobenzimidazolu z węglowodorami o łańcuchach prostych lub rozgałęzionych, zawierającymi co najmniej jeden atom chlorowca w łańcuchu ewentualnie zawierającym grupę lub grupy eterowe lub grupę lub grupy hydroksylowe, przy czym otrzymane jako produkty kondensacji 2-alkilomerkaptobenzimidazole poddaje się sulfonowaniu, a otrzymane kwasy 2-alkilomerkaptobenzimidazolo-6-sulfonowe przeprowadza w sole amonowe lub sole metali alkalicznych.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do procesu kondensacji stosuje się węglowodory, zawierające w łańcuchu 5 do 10 atomów węgla.

Dolnośląskie Zakłady
Chemiczne

Zastępca: mgr inż. Antoni Sentek
rzecznik patentowy