

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

147 701

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 86 01 14 /P.257491/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 08 24

Opis patentowy opublikowano: 89 10 31

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁴ C07C 93/04
C07C 93/10
C11D 1/44

Twórcy wynalazku: Wojciech Jerzykiewicz, Wojciech Misiurny,
Kazimierz Pyżalski, Zenobia Góral

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
"Blachownia", Kędzierzyn-Koźle /Polska/

SPOSÓB OTRZYMYWANIA N-TLENKÓW N,N-DI /POLIOKSYETYLENO/-ALKILOAMIN

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania N-tlenków N,N-di/polioksyetyleno/alkiloamin o 12-22 atomach węgla w nasyconym lub nienasyconym łańcuchu węglowodorowym oraz zawartości 5-22 grup oksyetylenowych, stanowiących nowy typ tlenków amin będących związkami powierzchniowo czynnymi. Mogą one znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarki, szczególnie do produkcji wyrobów chemii gospodarczej i kosmetycznej.

Podstawowe typy znanych dotychczas tlenków długołańcuchowych alkiloamin to: N-tlenki, N,N-di/2-hydroksyetylo/-alkiloamin o wzorze: $\text{RN}^+/ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}/_2\cdot\text{O}$, N-tlenki N,N-dimetyloalkiloamin o wzorze: $\text{RN}/\text{CH}_3/_2\cdot\text{O}$ oraz N-tlenki alkiloamido-propylenodiametyloamin o wzorze: $\text{RCONH}/\text{CH}_2/_3\text{N}^+/ \text{CH}_3/_2\cdot\text{O}$, gdzie R oznacza rodnik alkilowy.

Synteza powyższych typów tlenków amin polega na utlenieniu odpowiedniej trzeciorzędowej alkiloaminy 30-35% wodnym roztworem nadtlenu wodoru w temperaturze 323-343K w czasie 3-6 godzin przy stosunku molowym aminy do nadtlenu wodoru wynoszącym 1:1,1-1,5. Syntezę tych tlenków amin prowadzi się stosując jako rozpuszczalnik alkohol lub mieszaninę alkohol-woda. W literaturze brak jest informacji o syntezie oraz właściwościach N-tlenków N,N-di/polioksyetyleno/alkiloamin zawierających powyżej 5 grup oksyetylenowych w cząsteczce o wzorze: $\text{RN}^+/ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}/_x\text{H}/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}/_y\text{H}/ \cdot \text{O}$; $x+y \geq 5$. Spowodowane jest to tym, że znane sposoby utleniania trzeciorzędowych alkiloamin do ich N-tlenków nie dały się zastosować przy otrzymywaniu tego typu tlenków amin. Uzyskuje się w tym przypadku niskie stopnie przereagowania amin do ich N-tlenków nawet przy zastosowaniu znacznych nadmiarów nadtlenu wodoru. Obecność dużej ilości nieprzereagowanych amin /powyżej 10% wagowych/ w produkcie handlowym zawierającym tlenki amin dyskwalifikuje ich zastosowanie w różnych produktach chemii gospodarczej i kosmetycznej.

Surowcem wyjściowym do syntezy N-tlenków N,N-di/polioksyetyleno/alkiloaminy będących przedmiotem niniejszego wynalazku jest N,N-di/polioksyetyleno/-alkiloamina otrzymana w reakcji oksyetylenowania alkiloaminy tlenkiem etylenu w obecności katalitycznych ilości wodorotlenku sodowego lub potasowego. Zastosowanie tak otrzymanej oksyetylenowej alkiloaminy

do syntezy N-tlenków N,N-di/polioksyetyleno/alkiloaminy znanymi sposobami prowadzi do uzyskania niskich stopni przereagowania amin do ich N-tlenków /maksimum do 50%/, nawet przy zastosowaniu stosunku molowego aminy do H_2O_2 jak 1:1,5. Spowodowane jest to gwałtownym rozkładem nadtlenu wodoru pod wpływem silnych zasad /wodorotlenek sodowy i potasowy/ będący katalizatorami oksyetylacji amin pierwszorzędowych do trzeciorzędowych.

Z polskiego opisu patentowego nr 112243 znany jest sposób otrzymywania N,N-di/polioksyetyleno/alkiloaminy, polegający na oksyetylenowaniu alkiloaminy w obecności wody jako katalizatora. Synteza N-tlenków amin z tak otrzymanych alkiloamin przebiega również z niską wydajnością rzędu 40-50%.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu utleniania N,N-di/polioksyetyleno/alkiloaminy zawierającej 5-22 grup oksyetylenowych i 12-22 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, aby otrzymać N-tlenki N,N-di/polioksyetyleno/alkiloamin z wysoką wydajnością.

Sposób według wynalazku polega na tym, że otrzymaną w reakcji oksyetylenowania w obecności wody jako katalizatora N,N-di/polioksyetyleno/alkiloaminę ogrzewa się do temperatury 403-523K, korzystnie 413-473K i utrzymuje w tej temperaturze przez okres 0,5-3 godzin. Następnie po ochłodzeniu do temperatury 313-343K prowadzi się reakcję utleniania 20-35% roztworem nadtlenu wodoru ewentualnie w obecności alkoholu i/lub wody jako rozpuszczalnika. Taki sposób postępowania zapewnia nieoczekiwanie wysoki stopień przereagowania N,N-di/polioksyetyleno/alkiloamin do ich N-tlenków, to jest około 90-100% w stosunku do wprowadzonej aminy. Podczas ogrzewania zachodzi rozkład wodorotlenków amoniowych wpływających przypuszczalnie niekorzystnie na stopień przereagowania amin do N-tlenków.

Synteza tlenków amin, rodzaj stosowanego katalizatora oksyetylacji amin, procesy wygrzewania trzeciorzędowych amin i związany z tym stopień przereagowania ich do tlenków amin, według wynalazku, nie są znane dotąd w literaturze.

Otrzymane sposobem według wynalazku tlenki amin zawierające 5-22 grup oksyetylenowych w cząsteczce posiadają charakter hydrofilowy. Znane tlenki oksyetylenowanych amin to jest N-tlenki, N,N-di/2-hydroksyetylo/alkiloamin np. otrzymane z dodecyloaminy $/C_{12}/$ przy stężeniu powyżej 5% w roztworach wodnych tworzą w temperaturze pokojowej mętne roztwory podczas gdy N-tlenki N,N-di/polioksyetyleno/dodecyloaminy nawet przy oziębieniu do 268K stanowią roztwory klarowne. Nowe tlenki amin są zatem bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie. Mogą stanowić 30-60%, a nawet 70% ciekłe roztwory wodne. Znane dotychczas tlenki amin, takie jak N-tlenki N,N-di/2-hydroksyetylo/alkiloaminy i N-tlenki N,N-dimetyloalkiloaminy, aby utrzymać formę ciekłą w stężeniu 25-50% musiały zawierać w składzie znaczne ilości /rzędu 25%/ alkoholu, zwykle izopropanolu lub etanolu. Uzyskanie tlenków amin wysoko oksyetylenowanych umożliwia mniejsze zużycie perhydrolu na jednostkę wagową produktu. Powyższe czynniki to jest wyeliminowanie alkoholu, mniejsze zużycie perhydrolu znacznie wpływają na obniżenie ceny jednostkowej produktu, w przeliczeniu na substancję aktywną, w stosunku do znanych i wytwarzanych dotychczas. Uzyskany nowy typ tlenków amin stanowi nową grupę związków powierzchniowo-czynnych o uniwersalnych właściwościach zmiękczeniowych, bakteriostatycznych, antykorozyjnych itp. w zależności od stopnia oksyetylenowania aminy. Stwarza do możliwości wykorzystania ich w różnych dziedzinach przemysłu chemicznego.

P r z y k ł a d p o r ó w n a w c z y .

W autoklawie ciśnieniowym o pojemności 1 dm^3 poddano reakcji oksyetylenowania 1 mol /358g/ N,N-di/etanolo/oktadecyloaminy z 9 molami /396 g/ tlenku etylenu. Reakcję prowadzono w temperaturze 353-393K w obecności 0,038 mola /0,7 g/ wody jako katalizatora. Następnie do reaktora wyposażonego w mieszadko mechaniczne, termometr, dozownik cieczy i chłodnicę zwrotną wprowadzono 100 g otrzymanej N,N-di/polioksyetyleno/oktadecyloaminy, 50 g wody i 50g etanolu i wkraplano w temperaturze 323-333K 30% wodny roztwór nadtlenu wodoru przez okres 0,5 godziny w ilości 21g. Po wdozowaniu wody utlenionej mieszaninę reakcyjną ogrzano do 343K i w tej temperaturze prowadzono jeszcze reakcję przez okres 4 godzin.

Otrzymano produkt zawierający:

- 4% N-tlenku, N,N-di/polioksyetyleno/oktadecyloaminy,
- 37% nieprzereagowanej N,N-di/polioksyetyleno/oktadecyloaminy.

P r z y k ł a d I. Otrzymaną jak w przykładzie porównawczym N,N-di/polioksyetyleno/ - oktadecyloaminę poddano ogrzewaniu przez okres 1,5 godziny w temperaturze 403-423K, a następnie produkt poddano reakcji utleniania 30% roztworem nadtlenu wodoru. Reakcję prowadzono w takich samych warunkach jak w przykładzie porównawczym i otrzymano produkt zawierający:

- 41% wagowych N-tlenku N,N-di/polioksyetyleno/oktadecyloaminy /11 moli tlenu etylenu na mol aminy/;
- 1% wagowych nieprzereagowanej aminy wyjściowej;
- 0,25% wagowych nadtlenu wodoru;
- uzupełnienie do 100% wagowych stanowi mieszanina etanolu i wody.

Dane fizykochemiczne otrzymanego produktu są następujące: gęstość 975 kg/m³, temperatura wrzenia 361,3K, temperatura krzepnięcia -256,6K, pH 10% roztworu wodnego produktu wynosiło 6,5.

P r z y k ł a d II. W autoklawie ciśnieniowym o pojemności 1 dm³ aminę laurynową w ilości 0,5 mola /92,5g/ poddano reakcji z 11 mólami /484g/ tlenu etylenu w obecności 0,04 mola /0,7 g/ wody w temperaturze 353-373K i pod ciśnieniem 0,3-0,4 MPa. Otrzymaną N,N-di/polioksyetyleno/laurylo, aminę o zawartości 22 grup oksyetylenowych ogrzewano w temperaturze 403 K w ciągu 3 godzin. Następnie otrzymany produkt poddano reakcji utleniania. W tym celu do reaktora wyposażonego w mieszadło, termometr, dozownik cieczy i chłodnicę zwrotną wprowadzono 100g otrzymanej N,N-di/polioksyetyleno/laurylo, aminy, 100g izopropanolu i wkraplano w temperaturze 323-333 K 30% roztwór nadtlenu wodoru w ilości 14 g przez okres 0,5 godziny. Reakcję prowadzono jeszcze przez 4 godziny.

Otrzymano produkt zawierający:

- 44% wagowych N-tlenku N,N-di/polioksyetyleno/lauryloaminy /22 mole tlenu etylenu na 1 mol aminy/;
- 1% wagowych nieprzereagowanej aminy;
- 0,28% wagowych nadtlenu wodoru.

Dane fizykochemiczne otrzymanego produktu są następujące: gęstość 967 kg/m³, temperatura wrzenia 363K, temperatura krzepnięcia 247,6K, pH 10% roztworu wodnego produktu wynosiło 6,8.

P r z y k ł a d III. W autoklawie ciśnieniowym o pojemności 1 dm³ poddano reakcji oksyetylenowania 1 mol /325 g/ aminy otrzymanej z kwasów oleju rzepakowego, zawierającej rodnik alkilowy o 22 atomach węgla z 5 mólami /220 g/ tlenu etylenu w obecności 0,03 mola /0,5g/ wody jako katalizatora. Reakcję prowadzono w temperaturze 363-383K i pod ciśnieniem 0,2-0,3 MPa. Otrzymaną N,N-di/polioksyetyleno/dokozanoaminę o zawartości 5 grup oksyetylenowych w ilości 100g poddano ogrzewaniu w temperaturze 523K w ciągu 0,5 godziny, a następnie po schłodzeniu produkt poddano reakcji utleniania 30% roztworem nadtlenu wodoru, użytym w ilości 25g w obecności 100g etanolu.

Otrzymano produkt zawierający:

- 39% wagowych N-tlenku N,N-di/polioksyetyleno/dokozanoaminy /5 moli tlenu etylenu na 1 mol aminy/;
- 5% wagowych nieprzereagowanej aminy;
- 0,30% wagowych nadtlenu wodoru.

Dane fizykochemiczne otrzymanego produktu są następujące: gęstość 956 kg/m³, temperatura wrzenia 359,7 K, temperatura krzepnięcia 268K, pH 10% roztworu wodnego produktu wynosiło 6,5.

P r z y k ł a d IV. W aparaturze i w warunkach opisanych w przykładzie III prowadzono reakcję oksyetylacji 260g aminy stearynowej R=C₁₆-C₁₈/ w obecności 15,6 g wody, wprowadzając pod ciśnieniem 0,3-0,4 MPa 360g tlenu etylenu. Uzyskano 652g produktu przyłączenia 8 moli tlenu etylenu do 1 mola aminy. Produkt utrzymywano w temperaturze 413,443K przez okres 1 godziny. Następnie do reaktora wprowadzono 100 g otrzymanej N,N-di/polioksyetylo/stearyloaminy, 50g etanolu, 50g wody i 26g nadtlenu wodoru i prowadzono reakcję utleniania jak w przykładzie II.

4

Otrzymano produkt zawierający:

- 38% wagowych N-tlenku N,N-di/polioksyetyleno/stearyloaminy /8 moli tlenku etylenu na 1 mol aminy/;
- 3,0% wagowych nieprzereagowanej alkiloaminy;
- 0,15% wagowych nadtlenu wodoru.

Dane fizykochemiczne otrzymanego produktu są następujące: gęstość 972 kg/m^3 , temperatura wrzenia 303 K, temperatura krzepnięcia 257K, pH 10% roztworu wodnego produktu wynosiło 6,9.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania N-tlenków N,N-di/polioksyetyleno/-alkiloamin o 12-22 atomach węgla w nasyconym lub nienasyconym łańcuchu węglowodorowym oraz o zawartości 5-22 grup oksyetylenowych, polegający na oksyetylenowaniu alkiloaminy w obecności wody jako katalizatora i utlenianiu otrzymanej N,N-di/polioksyetyleno/alkiloaminy roztworem nadtlenu wodoru, z n a m i e n n y t y m, że otrzymaną w reakcji oksyetylenowania N,N-di/polioksyetyleno/alkiloaminę ogrzewa się do temperatury 403-523K, korzystnie do 413-473 K i utrzymuje w tej temperaturze przez okres 0,5-3 godzin, a następnie po schłodzeniu poddaje się ją reakcji utleniania 20-35% roztworem nadtlenu wodoru, ewentualnie w obecności alkoholu i/lub wody jako rozpuszczalnika.