



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

204 938

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 13. 08. 79

(21) PV 8685-79

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> 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)

Způsob přípravy tenzidů na bázi solí esterů kyseliny sulfojantarové

1

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

Při jejich přípravě se vychází většinou z esterů kyseliny maleinové, které se sulfituji roztokem hydrogensířičitanu, siřičitanu či kyslíčným siřičitým. 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. V tomto uspořádání hraje významnou roli několik faktorů, které ovlivňují úhrnnou reakční rychlost a kvalitu výsledného produktu.

V první fázi sulfitace reakční soustava tvoří heterogenní systém, který se skládá z vrstvy esteru maleinové kyseliny, nasyceného roztoku sulfitačního činidla a případně i pevného nerozpuštěného sulfitačního činidla. Vzájemná mísitelnost jednotlivých fází je nepatrná, takže sulfitace probíhá pouze na povrchu dispergovaných částic. Zvyšovat povrch částic dokonalejším mícháním je vysoce energeticky náročný pochod, protože reakční rychlost roste přibližně úměrně čtvrté mocnině příkonu míchadla.

Při kinetických studiích sulfitace esterů maleinové kyseliny, která vede k sulfojantarům, bylo zjištěno, že tvar závislosti je podobný závislosti u autokatalytických reakcí. Vzhledem k povrchově aktivním vlastnostem má totiž reakční produkt schopnost emul-

govat sulfitační směs a podstatně zvyšovat mísitelnost jednotlivých fází. Dobu nutnou k nárůstu obsahu povrchově aktivní látky na potřebnou koncentraci, při které se reakční rychlost prudce zvyšuje, lze dosáhnout podle známých postupů před ožením anebo přidavkem povrchově aktivní látky, s výhodou vlastního reakčního produktu.

Příznivý vliv na zvýšení reakční rychlosti, zejména při přípravě diesterů solí kyseliny sulfojantarové, má přidavek látek bazičké povahy. Je prokázáno, že přidavek těchto látek zvyšuje vzájemnou mísitelnost esterové fáze s nasyceným roztokem sulfitačního činidla. Pokusy provedené v soustavě homogenizované vysokým přidavkem povrchově aktivní látky však prokazují, že zvýšení pH má příznivý vliv i na vlastní reakční mechanismus při sulfitaci.

Největší význam pro zvýšení mísitelnosti jednotlivých fází sulfitační soustavy má přidavek látek, které jsou mísitelné jak s vodnými roztoky, tak i s esterovou vrstvou. K tomuto účelu se od počátku přípravy sulfojantarů používá organických rozpouštědel typu alkohol nebo glykol.

Každá z uvedených možností a jejich kombinace má kromě příznivého vlivu na reakční rychlost i negativní dopad. Přidavek povrchově aktivní látky snižuje celkový výtěžek operace nebo u kontinuálních procesů výkon aparatury, protože část produktu recykluje, takže není využíván celý reakční prostor. Samotný přidavek povrchově aktivní látky je nedostatečný, je nutné jej kombinovat s ostatními. Přidavek bazičkových látek vede k narůstání podílu vedlejších reakcí, zejména hydrolýzy esterů maleinové a sulfojantarové kyseliny. Vzniklé monoestery snižují celkový výtěžek sulfitace a zhoršují reologické vlastnosti sulfitační směsi. Přítomnost organického rozpouštědla při sulfitaci zvyšuje riziko požáru a při tlakové sulfitaci, která je dnes běžně používána zvyšuje též rozpouštědlo podstatně tlak par nad kapalinou, takže je nutné dimenzovat aparaturu na vyšší tlak. Vzhledem k obsahu organického rozpouštědla 10 až 30 % nejsou zanedbatelná ani ekonomická hlediska. V praxi jsou proto jednotlivé faktory kombinovány, s cílem optimalizovat výrobní postup z hlediska ekonomie procesu, bezpečnosti práce, výtěžků sulfitační reakce a reologických vlastností sulfitační směsi i výsledných produktů.

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



kde Me je alkalický kov, amonium nebo amin,

R<sub>1</sub> je lineární, rozvětvený nebo etoxylovaný alkyl C<sub>4</sub> až C<sub>22</sub> a

R<sub>2</sub> je lineární, rozvětvený nebo etoxylovaný alkyl C<sub>4</sub> až C<sub>22</sub>,

alkalický kov, amonium, prvek ze skupiny žíravých 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 v reakčním systému homogenizovaném předložením anebo přidavkem povrchově aktivní látky a s výhodou za přítomnosti anorganické nebo organické báze, lze odstranit nebo podstatně zmírnit postupem podle vynálezu, který spočívá v tom, že se sulfítace provádí za přítomnosti 0,1 až 15 hm. % glycidů a 0,1 až 3 hm. % zbytkového alkoholu použitého k esterifikaci, vztaženo na celkovou hmotnost sulfitační směsi.

Pokud výchozí maleát obsahuje při sulfítaci diesterů vyšší procento monoesteru, nebo pokud jsou na snížení viskozity sulfitační směsi kladeny vyšší požadavky, lze reologické vlastnosti upravit přidavkem organického rozpouštědla typu alkohol anebo glykol v množství 1 až 10 % hmot. - vztaženo na celkovou hmotnost sulfitační směsi. Při použití čpavku jako bazické látky, lze po odeznění hlavní části sulfitační reakce odstranit jeho zápach a dosáhnout brilantního vyjasnění sulfitační směsi přidavkem formaldehydu, v množství 0,1 až 3 % hmot. vztaženo na celkovou hmotnost sulfitační směsi.

Postupem podle vynálezu proběhne sulfítace s 95 až 100 %ní konverzí v průběhu 30 až 240 minut. Při použití některých aldolů nebo ketolů, které jsou schopny reakce se sulfitačním činidlem, je výhodné přidat glycid až potom, když proběhne hlavní část sulfitační reakce. Pro dosažení vysokého stupně konverze, i pro výhodné reologické vlastnosti sulfitační směsi postačí ke ztekucení prakticky vždy obsah zbytkového alkoholu v rozsahu podle vynálezu. Zbytkový alkohol je v uvedeném rozmezí (po přepočtu na obsah v sulfitační směsi) vždy obsažen ve výchozím esteru maleinové kyseliny. Snížování obsahu zbytkového alkoholu pod obsah 0,1 hmot. % vztaženo na celkovou hmotnost sulfitační směsi by bylo v praxi ekonomicky náročné a nevýhodné. V porovnání s etanolem nebo isopropanolem, které jsou nejčastěji používány jako organická rozpouštědla, má alkohol použitý k esterifikaci maleinové kyseliny podstatně vyšší molekulovou váhu, a proto také celková tenze par organických látek nad sulfitační směsí je prakticky zanedbatelná.

Pokud je kladen důraz na minimální viskozitu sulfitační směsi, lze jejího snížení dosáhnout přidavkem organického rozpouštědla typu alkohol nebo glykol. Aby byly zachovány výhody sulfítace s minimálním obsahem organického rozpouštědla, lze alkohol nebo glykol přidat až v poslední fázi sulfítace, při nižší teplotě, nežli je teplota vlastní sulfítace. Při sulfítaci diesterů maleinové kyseliny, zejména diesterů alkoholů, které mají přibližně 8 uhlíků ve své molekule, jsou reologické vlastnosti sulfitační směsi velmi negativně ovlivňovány přítomností monoesterů maleinové kyseliny. Pokud je nutné zpracovávat maleát s vyšším obsahem monoesterů, je také výhodné zlepšit reologické vlastnosti sulfitační směsi přidavkem organického rozpouštědla v rozsahu podle vynálezu.

Nezreagované sulfitační činidlo, případně přidávaná báze způsobují zákal sulfitační směsi po reakci. Jako báze se nejlépe osvědčuje přidavek čpavku, který příznivě ovlivňuje reakční rychlost díky zvýšení koncentrace hydroxylových iontů a má poměrně mírné bazické účinky, takže nedochází ke zmydelnění esterové skupiny. Na závadu ovšem bývá jeho nepříjemný zápach. Tyto nepříznivé parametry lze odstranit přidavkem formaldehydu v uvedeném množství.

204 938

## Příklad 1

Do sulfitačního reaktoru bylo předloženo 18 hmot. dílů 50% roztoku di(2-etylhexyl) sulfojantararu sodného, který byl připraven v předchozí operaci stejným způsobem, jako je uvedeno v tomto příkladu (10 % hmotnosti sulfitační směsi). K předloženému reakčnímu produktu bylo přidáno 72 hmot. dílů di(2-etylhexyl)maleátu, který obsahoval 1 % 2-etylhexanolu (0,56 % hmotnosti sulfitační směsi), 8 hmot. dílů 25% vodného roztoku ěpavku, 5 hmot. dílů 70% vodného roztoku sorbitu (1,9 % hmotnosti sulfitační směsi), 21 hmot. dílů disiřičitanu sodného a 71 hmot. dílů vody.

Po 2,2 hodiny sulfitace při teplotě 97 až 102 °C měla výsledná sulfitační směs viskozitu při 30 °C 225 MPa.s a obsahovala 50 % povrchově aktivního di(2-etylhexyl)sulfojantararu sodného, což odpovídá 97 % konverze, vztaženo na výchozí maleát. Mírný zákal sulfitační směsi byl odstraněn přidavkem 3 hmot. dílů 40% vodného roztoku formaldehydu (0,7 % hmotnosti sulfitační směsi).

Pokud byla sulfitace provedena bez přidavku sorbitu, již po dosažení 80% konverze byla směs gelovitá a za teploty 30 °C produkt prakticky tuhý. Pokud výchozí maleát obsahoval méně než 0,2 % 2-etylhexanolu, byl produkt opět tuhý a sulfitační směs již při 85% konverzi byla obtížně míchatelná.

## Příklad 2

Do sulfitačního reaktoru bylo nasazeno 2080 hmot. dílů esteru maleinové kyseliny, který obsahoval 5,7 % hmot. oktanolu, 0,3 % hmot. mono oktylmaleátu a 94 % hmot. dioktylmaleátu (2,6 % zbytkového oktanolu vztaženo na celkovou hmotnost sulfitační směsi), 50 hmot. dílů 70% vodného roztoku směsi manitu a xylitu (0,75 hmot. % vztaženo na celkovou hmotnost sulfitační směsi), 2330 hmot. dílů 26% vodného roztoku hydrogensiřičitanu sodného a 100 hmot. dílů 55% vodného roztoku ěpavku. Po předchozí operaci bylo v reaktoru ponecháno 450 hmot. dílů reakčního produktu s 55 % dioktylsulfojantararu. Po dobu 0,5 hodiny byla směs v uzavřeném systému sulfitována při teplotě do 145 °C za přetlaku 0,5 MPa. Po skončení sulfitace měl výsledný produkt 55 % aktivních látek, což odpovídá 98 % konverze. Viskozita produktu při 30 °C byla 230 MPa.s a bod zákalu 6 °C.

Pokud byla reakční směs za stejných podmínek sulfitována bez přidavku glycidů, byl výsledný reakční produkt zcela tuhý.

## Příklad 3

Do sulfitačního reaktoru bylo předloženo 18 hmot. dílů reakčního produktu (s 53 % di/2-etylhexyl/sulfojantararu sodného - 10 % hmotnosti sulfitační směsi), ke kterému bylo přidáno 73 hmot. dílů di(2-etylhexyl)maleátu, 2 hmot. díly mono(2-etylhexyl)maleátu, 22 hmot. dílů disiřičitanu sodného, 9 hmot. dílů 25% vodného roztoku ěpavku, 21 hmot. dílů 70% vodného roztoku sorbitu (8,2 % hmotnosti sulfitační směsi). Výchozí maleát dále obsahoval 2 hmot. % 2-etylhexanolu, zbytkového alkoholu po esterifikaci maleinanhydridu (0,8 % hmotnosti sulfitační směsi). Sulfitační činidlo bylo rozpuštěno v 70 hmot. dílech vody.

Směs byla sulfitována za varu pod zpětným chladičem v teplotním rozmezí 99 až 106 °C po dobu 90 minut. Výsledný produkt obsahoval 52 % aktivních látek, měl při 30 °C viskozitu 250 mPa.s a bod zákalu 0 °C. Pokud byla směs sulfitována bez přídavku glycidů, vznikl zcela tuhý produkt, který se obtížně rozpouštěl ve vodně alkoholické směsi. Také tehdy, jestliže sulfitační směs obsahovala méně než 0,1 % hmot. 2-etylhexanolu, byl produktem obtížně tekoucí gel.

#### Příklad 4

Ke 100 hmot. dílům di(2-etylhexyl)maleátu, 2 hmot. dílům mono(2-etylhexyl)maleátu a 5 hmot. dílům 2-etylhexanolu (2 % hmotnosti sulfitační směsi) bylo přidáno 20 hmot. dílů etanolu (8,2 % hmotnosti sulfitační směsi), 77 hmot. dílů vody, 8 hmot. dílů 70% vodného roztoku směsi sorbitu a manitu (2,3 % hmotnosti sulfitační směsi), 3 hmot. díly monoetanolaminu a 28 hmot. dílů disířičitanu sodného. Během 4 hodin sulfitace pod zpětným chladičem při teplotě 102 až 106 °C vznikl produkt s 53 % hmot. povrchově aktivní látky, což odpovídá 97% konverzi vztaženo na výchozí maleát. Produkt měl viskozitu 80 mPa.s a bod zákalu 3 °C.

Pokud nebyly přidány glycidy, vznikl gelovitý nehomogenní produkt. Bez přítomnosti etylalkoholu proběhla sulfitace se stejně vysokým stupněm konverze, ale produkt měl viskozitu přes 500 mPa.s a rozdělil se do dvou čirých obtížně tekoucích vrstev.

#### Příklad 5

Esterifikací maleinanhydridu směsí alkoholů se 14 až 22 atomy uhlíku v alkylovém řetězci etoxylovaném 2 až 4 moly etylenoxidu na jednu molekulu mastného alkoholu byla připravena směs mono a diesterů maleinové kyseliny. Po skončení esterifikace byla směs neutralizována 25% vodním roztokem hydroxidu sodného na pH 7.

Ke 200 hmot. dílům směsi mono a diesterů bylo přidáno 240 hmot. dílů 25% vodného roztoku hydrogensířičitanu sodného s 1 % normálního sířičitanu sodného, 20 hmot. dílů propylen-glykolu (4,3 % hmotnosti sulfitační směsi), a při teplotě 60 °C sulfitováno po dobu 60 minut. Potom bylo k sulfitační směsi přidáno 40 hmot. dílů 50% vodného roztoku fruktosy (4 % hmotnosti sulfitační směsi) a směs byla dosulfitována za samovolného chlazení do teploty 40 °C, kdy byla sulfitace ukončena.

Výsledný produkt obsahoval 33 % povrchově aktivních látek, což odpovídá 97% konverzi, byl dobře tekutý s bodem zákalu 11 °C.

#### Příklad 6

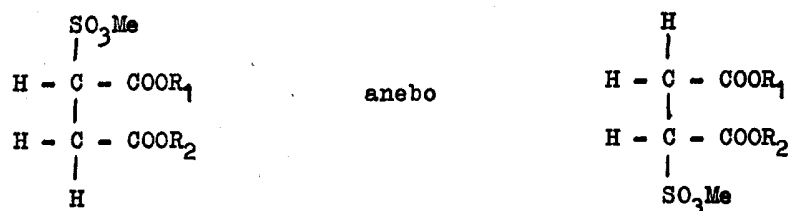
Ke 120 hmot. dílům esteru maleinové kyseliny, který obsahoval 110 hmot. dílů dibutylmaleátu, 4 hmot. díly monobutylmaleátu a 6 hmot. dílů butanolu (1,3 % hmotnosti sulfitační směsi) bylo přidáno 144 hmot. dílů vody, 50 hmot. dílů disířičitanu sodného a 10 hmot. dílů 20% vodného roztoku hydroxidu sodného. Směs byla sulfitována za varu v teplotním rozmezí 100 až 110 °C po dobu 60 minut. Potom bylo k sulfitační směsi přidáno 60 hmot. dílů 50%

204 838

vodného roztoku sacharosy (7,8 % hmotnosti sulfitační směsi). Sulfitační směs byla vyhřáta na 45 °C a po 20 minutách udržování teploty v rozmezí 45 až 50 °C byla reakce ochlazením ukončena. Výsledný produkt obsahoval 42 % povrchově aktivní látky, což odpovídá 98% konverzi vztaženo na výchozí maleát. Bod zákalu produktu byl 7 °C a viskozita při 30 °C 55 mPa.s.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy tenzidů na bázi solí esterů kyseliny sulfojantarové, obecného vzorce



kde Me je alkalický kov, amonium nebo amin,

R<sub>1</sub> je lineární, rozvětvený nebo etoxylovaný alkyl C<sub>4</sub> až C<sub>22</sub> a

R<sub>2</sub> je lineární, rozvětvený nebo etoxylovaný alkyl C<sub>4</sub> až C<sub>22</sub>, alkalický kov, amonium, prvek ze skupiny žíravých 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 v reakčním systému homogenizovaném předložením anebo přidavkem povrchově aktivní látky a s výhodou za přítomnosti anorganické nebo organické báze, vyznačený tím, že se sulfitace provádí za přítomnosti

0,1 až 15 hmot. % glycidů a

0,1 až 3 hmot. % zbytkového alkoholu použitého k esterifikaci vztaženo na celkovou hmotnost sulfitační směsi.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se sulfitace provádí za přidavku 1 až 10 % hmot. organického rozpouštědla typu alkohol anebo glykol vztaženo na celkovou hmotnost sulfitační směsi.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se po odeznění hlavní části sulfitační reakce přidá 0,1 až 3 % hmot. formaldehydu vztaženo na celkovou hmotnost sulfitační směsi.