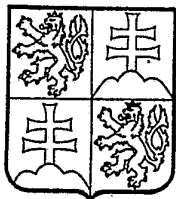


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 274

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 237/06
C 08 G 69/00

(21) PV 3174-88.M

(22) Přihlášeno 11 05 88

(40) Zveřejněno 12 07 90

(45) Vydáno 03 01 92

(75) Autor vynálezu

ŠMIDRKAL JAN ing., CSc., KROB VÁCLAV,
PROCHÁZKA KAREL, KLECAN VÁCLAV ing., RAKOVNÍK

(54)

Způsob výroby alkalických solí polymerních amidů

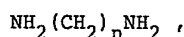
(57)

Řešení se týká způsobu výroby alkalických solí polymerních amidů kyseliny ethylendiamintetraoctové a diethylentriaminpentaoctové z výše uvedených kyselin a diaminů v prostředí nižších alifatických alkoholů nebo glykolů nebo vody. Uvedené polymerní amidy se používají jako aditiva do pracích a čistících prostředků.

Vynález se týká způsobu výroby alkalických solí polyamidů kyseliny ethylendiamintetraoctové a diethylentriaminpentaoctové.

Alkylamidy běžných kyselin se obecně připravují reakcí aminů a kyseliny nebo jejího derivátu, obvykle anhydridu, nebo esteru. Reakcí anhydridu kyseliny ethylendiamintetraoctové lze připravit amidy této kyseliny (franc. pat. 2 045 987, NSR pat. 2 028 219). Uvedený způsob je vhodný pro přípravu malých množství amidů v laboratorním měřítku, protože již příprava výchozího anhydridu kyseliny ethylendiamintetraoctové je poměrně pracná. Také vlastní reakce uvedeného anhydridu vyžaduje použití N-methylpyrolidonu jako rozpouštědla.

Uvedené nevýhody nemá způsob výroby alkalických solí polymerních amidů kyseliny ethylendiamintetraoctové a diethylentriaminpentaoctové, jehož podstata spočívá v tom, že se 1 mol výše uvedených kyselin nechá reagovat s 1 až 1,2 moly alifatického diaminu obecného vzorce



ve kterém n je přirozené číslo 2 až 20, v prostředí vody/a alifatického jednosytného nebo/ a dvojsytného alkoholu o počtu uhlíkových atomů 1 až 8 nebo jejich směsi při teplotě 140 až 220 °C a získaný produkt se hydrolyzuje roztokem alkalického hydroxidu při teplotě 30 až 180 °C.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že alkohol použitý jako rozpouštědlo se dá odstranit po ukončení reakce oddestilováním (jednosytného alkoholu), potom se k reakční směsi přidá roztok alkalického hydroxidu a během hydrolýzy nebo po ní se odstraní zbytky alkoholu.

Výhodou dále je, že použitá rozpouštědla lze regenerovat a výroba je bezodpadová. Výhodou postupu, pokud se použije dvojsytného alkoholu (například propylenglykolu) je, že se získá přímo roztok vhodný pro aplikaci v tekutých detergentech.

Pro výrobu solí amidů je nejvhodnější jako rozpouštědlo použít methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, ethylenglykol, nebo propylenglykol. Při použití vody jako rozpouštědla je reakční směs obtížněji míchatelná, protože je gelovitá. Použití vyšších alkoholů vyžaduje zase vyšší teplotu při oddestilování. Pro výrobu solí alkylamidů výše uvedených kyselin je nejvhodnější tlakový reaktor opatřený míchadlem.

Příklady způsobu výroby jsou blíže objasněny v následujících příkladech provedení.

Příklady provedení:

1. Do nerezového míchaného autoklávu se předloží 60 g (1mol) ethylendiaminu, 292 g (1mol) kyseliny ethylendiamintetraoctové, 300 ml vody, autokláv se uzavře a reakční směs se zahřívá 12 hodin na teplotu 120 °C (tlak v autoklávu 0,5 MPa). Autokláv se ochladí a reakční směs se přilije k roztoku 80 g (2,0 mol) hydroxidu sodného v 1 000 ml vody, potom se reakční směs míchá a zahřívá na 60 °C po 12 hodin a po této době se získá roztok sodné soli polyethylenpolyamidu kyseliny ethylendiamintetraoctové.

Po vysušení na rotačním vakuovém odpařováku bylo získáno 430 g bílého prášku, dobře rozpustného ve vodě. Byla hodnocena vazebná schopnost na vápenaté ionty - 1 g produktu váže 101 mg Ca^{2+} .

2. Do nerezového míchaného autoklávu se předloží 100 g (0,5 mol) 1, 12-diaminododecanu, 196,5 g (0,5 mol) kyseliny diethylentriaminpentaoctové, 250 ml 1-hexanolu, autokláv se uzavře a reakční směs se zahřívá 5 hodin na 210 °C (tlak v autoklávu 1,6 MPa). Autokláv se ochladí, 1-hexanol se oddestiluje a reakční směs se přilije k roztoku 60 g (1,5 mol) hydroxidu sodného a 500 ml vody, potom se reakční směs míchá a zahřívá na 100 °C po 5 hodin a po této době se získá roztok sodné soli dodekamethylenpolyamidu kyseliny diethylentriaminpolykarboxylové jako světle žlutohnědý roztok. Část vzorku byla odpařena na rotač-

ním vakuovém odpařováku, 1 g sušiny váže 65 mg Ca^{2+} . Bylo změřeno povrchové napětí. Při koncentraci 1 g látky $\cdot \text{l}^{-1}$ bylo naměřeno 26,5 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Polymerní amid je povrchově aktivní a je možno jej použít jako aktivní a komplexotvornou přísadu do tekutých pracích prostředků.

3. Do nerezového míchaného autoklávu se předloží 60 g (1 mol) ethylendiaminu, 292 g (1 mol) kyseliny ethylendiamintetraoctové, 250 ml propylenglykolu a reakční směs se zahřívá 6 hodin na 180 °C (tlak v autoklávu 1,4 MPa), autokláv se ochladí a reakční směs se přilije k roztoku 112 g (2 mol) hydroxidu draselného v 250 ml vody, potom se reakční směs míchá a zahřívá na 80 °C po 6 hodin, po této době se získá roztok draselné soli tetramethylenpolyamidu kyseliny ethylendiamintetrakarboxylové jako světle žlutohnědý roztok.

Vzorek vykazuje vazebnou schopnost pro vápenaté ionty a je možno jej použít jako komplexotvornou přísadu do tekutých pracích prostředků.

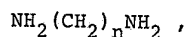
Produkty byly analyzovány pomocí infračervené spektrografie, a to jak po 1. stupni reakce, tak po hydrolýze. Spektra byla porovnávána se spektry diimidů, popsaných v diplomové práci Hříbala (VŠCHT Praha, Katedra anal. chemie, 1972) a bylo zjištěno, že v 1. stupni reakce vznikají převážně diimidy. Po hydrolýze produktů ve druhém stupni již nebyly nalezeny charakteristické adsorpční pásy, odpovídající imidu, ale pásy amidů. Z výsledků analýz vyplývá, že v prvním stupni vznikají převážně lineární imidy, protože tvorby imidu se zúčastňují obě sousední karboxylové skupiny polykarboxylové kyseliny. Po hydrolýze vznikají lineární polymery s amidickou vazbou.

Je-li jako reakční složka použit diamín s osmi a více metylenovými skupinami, mají polyamidy charakter povrchově aktivních látek s komplexotvornou schopností.

Polymerní amidy karboxylových kyselin je možno použít jako účinné komplexotvorné látky pro vázání kovových iontů. Bylo odzkoušeno vázání vápenatých a hořečnatých iontů a vypracována modelová receptura kapalného pracího prostředku s obsahem polymerních amidů.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby alkalických solí polymerních amidů kyseliny nitrilotrioctové, ethylendiamintetraoctové a diethylentriaminpentaoctové, vyznačující se tím, že se 1 mol výše uvedených kyselin nechá reagovat s 0,6 až 3 moly alifatického diaminu obecného vzorce



ve kterém n je přirozené číslo 2 až 20, v prostředí vody nebo/a alifatického jednosytného nebo/a dvojsytného alkoholu o počtu uhlíkových atomů 1 až 8 nebo jejich směsi při teplotě 140 až 220 °C a získaný produkt se hydrolyzuje roztokem alkalického hydroxidu při teplotě 30 až 180 °C.