



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

199072
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 11 D 1/90

(22) Prihlášené 05 07 77
(21) (PV 4448—77)

(40) Zverejnené 17 09 79

(45) Vydané 30 04 84

(75)

Autor vynálezu

LÜBKEOVÁ SOŇA prom. farm., MAJER
JAROSLAV prof. RNDr. DrSc., BRATISLAVA
a NOVÁK JAN ing. CSc., RAKOVNÍK

(54) Tenzidy na báze komplexónov monoamínového typu a spôsob ich výroby

Predmetom vynálezu sú tenzidy zo skupiny derivátov Komplexónu I s masnými kyselinami obecného vzorca $R-N-(CH_2COOH)_2$, ktoré predstavujú nové tenzidy s chelatačným účinkom a spôsob ich výroby.

V súčasnosti sú známe deriváty Komplexónu I s masnými kyselinami s uhlíkatým reťazcom do C_6 . Tieto látky boli pripravené reakciou karboxyalkylácie aminokyselín s halogénocetovou kyselinou v alkalickom prostredí viacerými autormi: Kazarinova N. F., Latoš N. I., Postovskij I. J.: Izv. Sibirsk. Akad. Nauk SSSR (1960), 60; Irving H. M. N. H., Miles M. G.: J. Chem. Soc. A. (1966), 1268; Uehara A. Kyuno E., Tsuchiya R.: Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 2393 (1968). Podľa uvedených prác príprava derivátov Komplexónu I s masnými kyselinami s uhlíkatým reťazcom do C_6 je náročná na čas, ich izolácia je zložitá a výťažky sa pohybujú v rozmedzí 42 až 73 %. Doteraz známe deriváty Komplexónu I nemajú povrchovoaktívne vlastnosti a nemožno ich zaradiť medzi tenzidy. Nevýhody známeho stavu odstraňujú tenzidy na báze komplexónov monoamínového typu a spôsob ich výroby podľa vynálezu. Nové pripravené deriváty Komplexónu I oproti doteraz známym majú povrchovoaktívne vlastnosti pri zachovaní chelatačných vlastností. Spôsob ich výroby je jednoduchý, izolácia požadovaných produktov je rýchla a jednoduchá, výťažky reakcie sú 70 až 90 %. Získavajú sa látky vysokej

čistoty. Tieto látky majú širokú možnosť využitia v praxi.

Podstatou vynálezu sú tenzidy zo skupiny derivátov Komplexónu I s masnými kyselinami charakterizované obecným vzorcom

$R-N-(CH_2COOX)_2$ kde

$R = CH_3-(CH_2)_n-CH- COOX$
 $n = 3-17$

$X = H, Na, K, NH_4^+, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$

Spôsob výroby tenzidov podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sodná alebo draselná soľ aminomastnej kyseliny sa kondenzuje pri 50 až 160 °C s príslušnou soľou kyseliny monochlóroctovej v molárnom pomere 1:2 až 4 vo vodnoalkoholickom prostredí pri stálnej hodnote pH 9 až 11 za uskutočnenia reakcie v 2 až 20 % koncentrácii príslušnej aminomastnej kyseliny v reakčnej zmesi, pričom reakčný produkt vo forme voľnej kyseliny sa izoluje okyselením zriedenou kyselinou chlorovodíkovou (1:1) na pH 1,2 až 1,8, z ktorého sa po izolácii pripraví amónna soľ neutralizáciou s hydroxydom amónnym, alebo ester zahriatím s 15 až 40 násobným množstvom príslušného bezvodého alkoholu, za súčasného zavádzania plynného chlorovodíka do reakčnej zmesi po dobu 30 až 50 hodín izoláciou esteru destiláciou.

Pripravené látky predstavujú novú oblasť v štúdiu komplexónov. Už pri samotnej príprave sa

ukázala úplnú odlišnosť v ich chemických a fyzikálnych vlastnostiach oproti doteraz známym derivátom Komplexónu I. Novopripravené látky sa vyznačujú povrchovoaktívnymi vlastnosťami pri zachovaní chelatačných vlastností. Rozširujú škálu známych amfotenzidov alkylbetaínového typu. Popri širokých možnostiach využitia týchto látok v praxi výhoda vynálezu spočíva aj v dobrých výťažkoch, jednoduchej výrobe a izolácii požadovaných produktov.

Príklad 1

4,0 g (0,019 mol.) aminolaurovej kyseliny sa zneutralizuje s NaHCO_3 v 85 ml 70 % etanolu. Pri 80 °C pridá sa k sodnej soli aminolaurovej kyseliny 0,056 mol monochlóroctanu sodného v 55 ml vody a 22 ml 10 % roztoku hydroxidu sodného, aby pH reakčnej zmesi bolo 9 až 11. Reakčná zmes sa zahrieva na vodnom kúpeli za stáleho miešania pri 90 °C 24 hodín. Reakčný produkt sa vysuší a priamo použije ako surovina na výrobu detergentov. Reakčný produkt je možno tiež izolovať okyselením zriedenou kyselinou chlorovodíkovou (1:1) na pH 1,5. Po odsatí sa produkt premýva na filtrí destilovanou vodou až kým filtrát dáva neutrálnu reakciu a nereaguje už pozitívne na prítomnosť halogénu.

Izolovaná α — amino — (N, N-dioctová) kyselina laurová sa čistí kryštalizáciou zo zmesi kyselina octová — voda (1,5:1).

Výťažok: 90 % teórie

T. t.: 155,5 až 156 °C

5,0 g (0,015 mol) izolovanej α — amino (N,N — dioctovej) kyseliny laurovej sa zahrieva pod spätným chladičom opatreným chlóralkaliovým uzáverom s 40 násobným množstvom bezvodého etanolu za stáleho zavádzania plynného chlorovodíka do reakčnej zmesi po dobu 45 hodín. Po ukončení reakcie sa oddestiluje prevažná časť alkoholu, destilačný zbytok sa naleje do päť násobného množstva ľadovej vody a zneutralizuje s Na_2CO_3 . Vzniklý trietylester α — amino (N,N — dioctovej) kyseliny laurovej sa vytrepe do éteru a izoluje destiláciou.

Výťažok: 70 % teórie

T. v.: 122 až 124 °C, n_D^{20} — 1,4540

Povrchová aktivita:

hodnoty povrchového napätia γ [$\text{N/m} \cdot 10^{-3}$] trojsódnej soli α — amino — (N,N — dioctovej) kyseliny laurovej v závislosti na teplote a koncentrácii.

Koncentr.	g/l	25 °C	45 °C	60 °C	80 °C
	0,006	69,26	68,28	64,55	58,71
	0,012	70,54	68,28	65,80	60,30
	0,025	68,69	68,37	64,07	58,85
	0,05	67,12	66,25	64,55	59,93
	0,10	64,93	64,92	65,23	60,94

Koncentrácia

g/l	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0,20	68,07	68,61	65,65	61,15

0,50	71,11	67,05	65,89	61,43
1,00	69,97	67,29	65,22	61,52
2,00	67,02	64,30	60,34	53,92
5,00	56,07	48,38	44,41	39,56
10,00	47,79	37,96	36,42	29,33

Príklad 2:

3,0 g (0,011 mol) aminopalmitovej kyseliny sa zneutralizuje s hydroxidom sodným v 55 ml 70 % etanolu. Pri 80 °C pridá sa k sodnej soli aminopalmitovej kyseliny 0,033 mol monochlóroctanu sodného v 30 ml vody a 15 ml 9,3 % roztoku hydroxidu sodného, aby pH reakčnej zmesi bolo 9 až 11. Reakčná zmes sa zahrieva na vodnom kúpeli pri 90 °C 14 hodín, keď sa pridá 0,011 mol monochlóroctanu sodného a 20 ml 2 % roztoku hydroxidu sodného a zahrieva sa ďalej ešte 10 hodín pri 90 °C. Reakčný produkt sa vysuší a priamo použije ako surovina pre výrobu detergentov. Reakčný produkt je možno tiež izolovať okyselením zriedenou kyselinou chlorovodíkovou (1:) na pH 1,5 a po odsatí sa premýva destilovanou vodou. Izolovaná α — amino — (N,N — dioctová) kyselina palmitová sa čistí kryštalizáciou zo zmesi kyselina octová — voda (1,5:1).

Výťažok: 82% teórie

T. t. 155 až 156 °C

Izolovaná α — amino (N,N — dioctová) kyselina palmitová poskytuje neutralizáciu s hydroxidom amónnym v molárnom pomere 1:3 trojamónnu soľ α — amino (N,N — dioctovej) kyseliny palmitovej.

Povrchová aktivita:

hodnoty povrchového napätia γ [$\text{N/m} \cdot 10^{-3}$] trojsódnej soli α — amino — (N,N — dioctovej) kyseliny palmitovej v závislosti na teplote a koncentrácii

Koncentrácia

g/l	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0,006	46,15	61,81	63,93	59,60
0,012	48,65	59,85	64,58	58,96
0,025	51,12	60,08	63,12	58,66
0,05	54,19	65,52	64,17	60,02
0,10	52,69	59,66	62,64	59,88
0,20	61,88	61,41	58,57	57,34
0,50	56,26	58,42	54,41	53,03
1,00	52,45	50,42	50,34	42,98
2,00	53,50	41,65	38,86	34,07
5,00	48,08	33,93	32,97	27,83
10,00	47,08	36,09	36,46	31,16

Tenzidy vyrobené týmto spôsobom možno použiť ako analytické činidlá, flotačné činidlá, katalyzátory, antikorozívne látky, antioxidanty, v energetike, v kozmetike, farmácii, chemickom a petrochemickom priemysle, ďalej ako suroviny pre výrobu tergentov, zmäčkovadlá, emulgátory a pomocné látky v rôznych oblastiach (gumárstve, plastické hmoty, vodoodpudivé úpravy, poľnohospodárstve).

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Tenzidy zo skupiny derivátov Komplexónu I s masnými kyselinami charakterizované obecným vzorcom

$R-N-(CH_2COOX)_2$ kde

$R = CH_3-(CH_2)_n-CH-COOX$

$n = 3 \text{ až } 17$

$X = H, Na, K, NH_4^+, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$

2. Spôsob výroby tenzidov podľa bodu 1., vyznačujúci sa tým, že sodná alebo draselná soľ aminomastnej kyseliny sa kondenzuje pri 50 až 160 °C s príslušnou soľou kyseliny monochlóroctovej v molárnom pomere 1:2 až 4 vo vodoalkoholickom prostredí pri stálej hodnote

pH 9 až 11 za uskutočnenia reakcie v 2 až 20 % koncentrácii príslušnej aminomastnej kyseliny v reakčnej zmesi, pričom reakčný produkt vo forme voľnej kyseliny sa izoluje okyselením zriedenou kyselinou chlór vodíkovou na pH 1,2 až 1,8, z ktorého po izolácii sa pripraví amónna soľ neutralizáciou s hydroxidom amónnym, alebo ester zahriatím s 15 až 40 násobným množstvom príslušného bezvodého alkoholu za súčasného zavádzania plynného chlór vodíka do reakčnej zmesi po dobu 30 až 50 hodín izoláciou esteru destiláciou.