



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

247011

(11)

(91)

(51) Int. Cl.⁴
C 11 D 1/12.

(22) Přihlášeno 14 12 84

(21) (PV 9793-84)

(40) Zveřejněno 17 04 86

(45) Vydáno 15 01 88

(75)

Autor vynálezu

NIKL STANISLAV ing., HELL JIŘÍ ing., ŮSTÍ nad Labem,
ŠTURSA JIŘÍ, DĚČÍN

(54) Způsob přípravy solí esterů kyseliny sulfojantarové

1

2

Pracovní postup řeší zamezení hydrolýzy při přípravě monoesterů kyseliny sulfojantarové připravovaných esterifikací malein-anhydridu acylethanolamidem, či jeho směsí s mastným alkoholem, nonylfenolem, polyethylenglykolem a jejich oxyethylenovanými deriváty neutralizací volného karboxylu a následnou sulfitací tím, že se neutralizace provádí za přídavku 0,5 až 10 % hmotnostních močoviny, přičemž toto procento vychází z celkové hmotnosti neutralizované směsi.

Vynález se týká způsobu přípravy kapalných tenzidů na bázi acylalkanolamíderů kyseliny sulfojantarové a na bázi jejich směsí s mastnými alkoholy, alkylfenoly, glykoly a jejich oxyethylenovanými deriváty.

Sulfoestery kyseliny butadiové, nazývané sulfojantarany zaujímají významné místo mezi povrchově aktivními látkami. Při jejich přípravě se vychází z maleátů připravovaných esterifikací maleinanhydridu hydrofobní složkou tenzidu. Vzniklé maleáty se pak sulfítují hydrogensulfiditanem, dvojsulfiditanem, normálním sulfiditanem nebo kyslíčnickem sulfiditým.

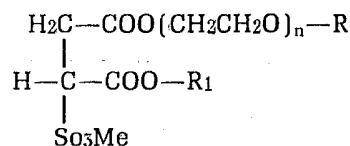
Povrchově aktivní vlastnosti sulfojantarů jsou do značné míry závislé na hydrofobní složce vázané na karboxylové skupiny maleinové, resp. sulfojantarové kyseliny. Pokud je celkový počet uhlíků v hydrofobní složce vázané na jeden karboxyl (monoestery), nebo na oba karboxyly (diestery) mezi 8 až 14, nacházejí takové tenzidy hlavní použití jako hydrotropní činidla, či jako smáčedla. S prodlužujícím se uhlíkovým řetězcem narůstá prací a odmašťovací schopnost. Pro esterifikaci maleinanhydridu se k výrobě sulfojantarů nejčastěji používají mastné alkoholy, případně jejich oxyethylenované deriváty — alkylpolyglykolétery. Alkoholy s potřebnou délkou řetězce, tj. s 10 až 20 atomy uhlíku se dnes vyrábě především z petrochemických surovin. Zdroje ropy jsou však stále omezenější a cena ropných produktů narůstá. Výroba vhodných mastných alkoholů je náročná i na spotřebu energie, vyžaduje komplikované výrobní zařízení a podrobnou znalost jednotlivých technologických kroků.

Podstatně dostupnější surovinou jsou acylalkanolamidy připravené z přírodních mastných kyselin jejich kondenzací s alkanolaminy. Z nich lze za určitých podmínek připravit čiré a kapalně roztoky sulfojantarů s dostatečně vysokou koncentrací, aby je bylo možné komerčně používat. Přes velmi dobré aplikační vlastnosti sulfojantarů je značnou nevýhodou jejich snadná hydrolýza u esterů organické kyseliny pochopitelná. Uvolnění hydrofobního substituentu z molekuly esteru vede nejen ke snížení obsahu povrchově aktivní látky, ale i k pronikavému zhoršení reologických vlastností finálního produktu. V případě relativně rozpustné hydrofobní složky jakou jsou například alkylpolyglykolétery se zhoršení reologických vlastností příliš neprojeví, avšak u málo rozpustných alkanolamidů je zvýšení viskozity a vznik zakalených produktů velmi markantní. Riziko hydrolýzy esterů se projevuje již při výrobě. Vodná disperze neutralizovaného maleátu je velmi viskózní, takže snadno dochází k lokálnímu překročení koncentrace bazické látky způsobené nedokonalým mícháním. Ve špatně míchatelném disperzním systému je měření koncentrace vodíkových iontů nepřes-

né, takže může dojít i k úhrnnému překročení množství přidávaného neutralizačního činidla, tím k hydrolýze esteru a rychlému nárůstu viskozity. Při vyšším stupni hydrolýzy vzniká rozdělující se, nebo pastovitý produkt.

Dosud známé postupy snižují viskozitu neutralizované směsi přidávkem organického rozpouštědla; používají se hlavně alkoholy a glykoly. Přídavek organického rozpouštědla se ovšem projeví přítomností hořlavých par, rozpouštědla jsou surovinnově nákladná, zhoršují dermatologické vlastnosti produktu aniž by příznivě ovlivňovala dergenní schopnost. Viskozitu lze snížit i přidávkem hydrotropních činidel, použitím přebytku maleinanhydridu či esterifikací maleinanhydridu směsí hydrofobních látek. Přesto, zejména v průmyslovém měřítku, může dojít ve velkých nedokonalě míchaných objemech k lokálnímu, či dokonce úhrnnému překročení koncentrace bazické látky s uvedenými negativními důsledky.

Nyní bylo zjištěno, že při přípravě kapalných tenzidů na bázi solí esterů kyseliny sulfojantarové obecného vzorce



kde

R je zbytek ethanolamidu mastné kyseliny s 8 až 22 atomy uhlíku v molekule původní kyseliny a/nebo derivátů acylethanolamidů oxyethylenovaných 1 až 16 moly ethylenoxidu vztaženo na 1 mol R,

R₁ je R nebo Me,

Me je alkalický kov, amonium či amin, a
n = 0 až 16,

esterifikací maleinanhydridu uvedeným acylethanolamidem, a jeho směsí s mastným alkoholem, nonylfenolem a/nebo polyethylenglykolem, či jejich oxyethylenovanými deriváty, lze riziko hydrolýzy odstranit, nebo podstatně snížit postupem podle vynálezu tím, že se neutralizace monoesterů maleinové kyseliny provádí za přídavku 0,5 až 10 % hmot. močoviny, vztaženo na celkovou hmotnost neutralizované směsi.

Výhodou postupu podle vynálezu je, že pokud dojde k překročení koncentrace báze při neutralizaci, má přidávaná močovina funkci pufru a pravděpodobnost hydrolýzy je podstatně menší. Močovina navíc snižuje i viskozitu neutralizované směsi.

Příklad 1

50 dílů hmot. oleylethanolamidu bylo esterifikováno 21,5 dílu hmot. maleinanhydridu, tedy za jeho 6% molárního přebytku. Vzniklý oleylethanolamidmaleát byl ve vod-

né disperzi neutralizován 38 díly hmot. 22% vodného roztoku hydroxidu sodného v přítomnosti 2,3 % pevné močoviny vztaženo na celkovou hmotnost neutralizované směsi. Po zneutralizování na pH 6,6 byla směs sulfatována 21 díly hmot. dvojsířičitanu sodného. Vznikl čirý, tmavě žlutý produkt s obsahem 32 % povrchově aktivní látky. Účinek přidavku močoviny byl posouzen porovnáním souboru 10 opakovaných pokusů s přidavkem močoviny, proti stejnému souboru bez přidavku. V souboru s močovinou nedošlo ani v jednom případě k překročení viskozity 200 mPa . s, zatímco v souboru bez močoviny došlo ve 2 případech ke zjevné hydrolyze doprovázené nárůstem viskozity nad 300 mPa . s a vzniku zákalu výsledného produktu.

Příklad 2

45 dílů hmot. maleátu připraveného esterifikací maleinanhydridu směsí monoethanolamidů kyselin z řepkového oleje a oktanolu v poměru 8 dílů acylethanolamidu s 8 díly oktanolu, bylo ve vodné disperzi neutralizováno 11 díly hmot. 25% čpavkové vody za přidavku 0,5 % močoviny vztaženo na celkovou hmotnost neutralizované směsi. Po sulfitaci hydrogensířičitanem sodným vznikl produkt s viskozitou 8 mPa . s a teplotou bodu zákalu -3°C . V souboru 10 opakovaných pokusů nebyly uvedené hodnoty viskozity a teplota bodu zákalu nikdy překročeny. V referenčním souboru 10 pokusů bez přidavku močoviny došlo v jednom případě ke vzniku zakaleného produktu, který se vyčeřil až při teplotě 50°C .

Příklad 3

120 dílů hmot. monoesteru maleinové kyseliny připravené esterifikací maleinanhydridu směsí ethanolamidu mastných kyselin s 12 až 20 atomy uhlíku v řetězci původní kyseliny s alkylpolyglykoléterem s 10 až 12 atomy uhlíku v molekule původního alkoholu, který byl oxyethylenován 2 moly ethylenoxidu, v poměru acylethanolamid ku alkylpolyglykoléteru 1 : 1, bylo ve vodné disperzi neutralizováno triethanolaminem za přítomnosti 5 % hmot. močoviny vztaženo na celkovou hmotnost neutralizované směsi. Po sulfitaci dvojsířičitanem draselným vznikl produkt s obsahem 30 % povr-

chově aktivních látek, viskozitou 7 mPa . s a teplotou bodu zákalu -5°C . V souboru 10 opakovaných pokusů nebyly uvedené hodnoty viskozity a teploty bodu zákalu překročeny. V referenčním souboru 10 pokusů bez přidavku močoviny došlo ve 2 případech ke vzniku zakalených produktů, které se vyčeřily až při teplotě nad 60°C .

Příklad 4

Postupem podle příkladu 3 byl neutralizován monoester maleinové kyseliny připravený esterifikací maleinanhydridu směsí laurylethanolamidu a polyethylenglykolu s průměrnou molekulovou hmotností 300. Při neutralizaci vodným roztokem čpavku bylo použito 10% přidavku močoviny vztaženo na celkovou hmotnost neutralizované směsi. Průměrná viskozita produktu s obsahem 35 % povrchově aktivních látek byla o 10 % nižší, nežli v referenčním souboru totožných pokusů bez přidavku močoviny.

Příklad 5

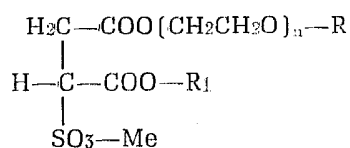
Postupem podle bodu 3 byl neutralizován monoester maleinové kyseliny připravený esterifikací maleinanhydridu směsí ethanolamidu kyselin ze zvířecích tuků a nonylfenolu, který byl oxyethylenován 5 moly ethylenoxidu. Při neutralizaci vodným roztokem hydroxidu sodného bylo použito 1 % přidavku močoviny, vztaženo na celkovou hmotnost neutralizované směsi. Ve výsledném souboru byla nalezena průměrná teplota bodu zákalu o 7°C nižší, nežli ve stejném referenčním souboru, kde neutralizace probíhala bez přidavku močoviny.

Příklad 6

Postupem podle bodu 3 byl neutralizován monoester maleinové kyseliny připravený esterifikací maleinanhydridu ethanolamidem kyselin z palmojádrového oleje. Východí ethanolamid byl oxyethylenován 4 moly ethylenoxidu na 1 mol acylethanolamidu. Při neutralizaci triethanolaminem bylo použito 2% přidavku močoviny. Výsledný soubor měl viskozitu o 11 % a teplotu bodu zákalu o 7°C nižší, nežli referenční soubor, který byl neutralizován bez přidavku močoviny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy solí esterů kyseliny sulfojantarové obecného vzorce



kde

R je zbytek ethanolamidu mastné kyseliny, která má 8 až 22 atomů uhlíku ve své původní molekule a/nebo zbytek derivátů oxyethylenovaných acylethanolamidů s 1 až 16 moly ethylenoxidu,

R₁ je R a/nebo Me,
Me je alkalický kov, amonium či amin, a
n = 0 až 16,

esterifikací maleinanhydridu acylethanolamidem uvedeného vzorce, či jeho směsí s mastným alkoholem, nonylfenolem a/nebo polyethylenglykolem, či jejich oxyethylenovanými deriváty, neutralizací volného karboxylu a následnou sulfitací, vyznačený tím, že se neutralizace vzniklých monoesterů maleinové kyseliny provádí za přídatku 0,5 až 10 % hmotnostních močoviny, vztaženo na celkovou hmotnost neutralizované směsi.