

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240367

(11)

(51)

(51) Int. Cl.⁴
C 11 D 1/28

(22) Přihlášeno 30 09 83

(21) [PV 7170-83]

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 08 87

(75)

Autor vynálezu

NIKL STANISLAV ing.; HELL JIŘÍ ing., ÚSTÍ nad Labem;
PETERKA VLASTIMIL ing., ROZTOKY; HAUMER JAROSLAV ing.;
KEPL JIŘÍ ing., RAKOVNÍK

[54] Kapalně tenzidy na bázi acyletanolamidesterů kyseliny sulfojantarové

1

2

Účelem řešení byly kapalně tenzidy na bázi acylalkanolamidesterů kyseliny sulfojantarové, se zlepšenými reologickými vlastnostmi.

Účelu bylo dosaženo kapalnými tenzidy připravitelnými sulfitací esterů kyseliny maleinové, a to tím, že se použije ester kyseliny maleinové, zneutralizovaný na pH 5,5 až 8, připravený esterifikací alkanolamidu maleinanhydridem v jeho 0,5 až 15% přebytku.

Vynález se týká kapalných tenzidů na bázi acyletanolamidesterů kyseliny sulfojantarové. Sulfoestery polykarbonových kyselin zaujímají významné místo mezi povrchově aktivními látkami. Pod takovým názvem může být uváděno mnoho typů látek, ale průmyslová praxe z nich využívá pouze sulfoftaláty, sulfotrikarboxyláty a nejrozšířenější jsou sulfojantarany. Při přípravě sulfojantarů se vychází z maleátů připravovaných esterifikací maleinanhydridu. Nejobvyklejší jsou maleáty odvozené od oxyetylenovaných, rozvětvených nebo lineárních alkoholů. Hydrofobní část molekuly tenzidu může být tvořena jednou skupinou (monoester) anebo dvěma skupinami (diester), které jsou vázány na karboxyly maleinové, resp. sulfojantarové kyseliny. Maleáty se sulfitují hydrogensířičitanem, dvojsířičitanem, sířičitanem či kyslíčnickem sířičitým.

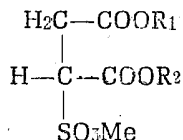
Aplikační vlastnosti jsou do značné míry funkcí délky řetězce vázaného na karboxylové skupiny. Tak dioktylsulfojantarany mají optimální smáčivost, která je u rozvětvených alkoholů, tzn. di(2-ethylhexyl)sulfojantarů ještě o 50 % vyšší, nežli u lineárních. Tyto nejčastěji používané sulfojantarany však mají špatné dermatologické vlastnosti, což souvisí s vysokou odmašťovací schopností. Protože mají i nízkou pěnovost, je jejich použití v kosmetice nevhodné. Také jejich aplikace v mycích prostředcích, které přicházejí do styku s pokožkou je problematická. Naopak monoestery sulfojantarové kyseliny s dostatečně dlouhou hydrofobní částí vázanou na karboxyl mají velmi dobrou práci účinnost a pěnicí schopnost při poměrně dobrých dermatologických vlastnostech.

Jak bylo uvedeno, používá se při esterifikaci maleinové kyseliny, zejména mastných alkoholů, protože přírodní zdroje mastných alkoholů jsou velmi omezené, vychází se při jejich syntéze z ropných produktů. Výroba dostatečně čistých mastných alkoholů je náročná jak po stránce surovinové, energetické, tak i na úroveň výzkumu a technologie. Se stoupající cenou ropy a energie vůbec, se rychle zvyšuje i cena syntetických surovin. Tukový průmysl produkuje velká množství mastných kyselin, které mají dostatečně dlouhý hydrofobní řetězec, ale chemicky je pochopitelně na karboxyl vázat nejde. Reakcí s alkanolaminy však vznikají z mastných kyselin jejich alkanolamidy, které reagují s maleinanhydridem velmi ochotně za vzniku monoesterů maleinové kyseliny. Vzniklé maleáty dobře sulfitují běžnými sulfitáčními prostředky.

Takto připravené sulfojantarany však mají nevhodné reologické vlastnosti, jsou pasťovité až tuhé. Aby s nimi bylo možné manipulovat za běžných teplot, musí být ztekuceny vysokým přídavkem organických rozpouštědel. Přítomnost organických rozpouštědel má celou řadu nevýhod. Zvyšuje se riziko požáru, zhoršují se dermatologické

vlastnosti výrobků a vysoký obsah v podstatě balastní látky vede ke zvýšení surovinových nákladů.

Uvedené nevýhody odstraňují kapalná tenzida na bázi acylalkanolamidesterů sulfojantarové kyseliny obecného vzorce



kde

R_1 je acylethanolamid obecného vzorce $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOR}$, ve kterém R je uhlovodíkový řetězec mastné kyseliny s 10 až 22 atomy uhlíku,

R_2 je R_1 a/nebo Me a Me je alkalický kov, amonium, nebo amin, připravitelný esterifikací alkanolamidu maleinanhydridem a následnou sulfitací vzniklých esterů kyseliny maleinové, podle vynálezu, že se použije ester kyseliny maleinové, připravený esterifikací alkanolamidu maleinanhydridem v jeho 0,5 až 15 % přebytku a poté neutralizuje na pH v rozmezí 5,5 až 8. Připravené tenzidy mají viskozitu od 100 do 500 mPa/s, bod zákalu 20 °C a barvu podle jodové stupnice do 18. S výhodou mohou obsahovat 0,5 až 10 hmot. % hydrotropního činidla ze skupiny Me soli aromatických sulfokyselin a/nebo Me soli sulfátů lineárních rozvětvených a/nebo oxyethylenovaných alkoholů se 6 až 10 atomy uhlíku v základním uhlíkovém řetězci. Při přípravě tenzidů podle vynálezu se jako hydrotropního činidla používají soli aromatických sulfokyselin a/nebo sulfátů lineárních, rozvětvených či oxyethylenovaných alkoholů se 6 až 10 atomy uhlíku v alkylovém řetězci.

Vzhledem k tomu, že nejsou známá rovnovážná složení při esterifikaci a že již při přípravě výchozích acylalkanolamidů je možná řada vedlejších reakcí, nelze odhadnout, jak zreaguje mírný přebytek maleinanhydridu, který je používán nad stechiometrické složení, ale jeho přebytek má, jak bylo nyní zjištěno, prokazatelně významný vliv na reologické vlastnosti kapalných tenzidů na bázi alkanolamidů mastných kyselin.

Příklad 1

200 hmot. dílů monoetanolamidu olejové kyseliny (0,625 molu) při průměrné molekulové hmotnosti oleyletanolamidu 320) zreagovalo se

65 hmot. díly maleinanhydridu (molekulová hmotnost 98) při 6 % mol. přebytku maleinanhydridu. Vzniklý monoester maleinové kyseliny byl při teplotě 30 až 40 °C

emulgován ve

700 hmot. dílech vody, emulze byla ztekucena

58 hmot. díly 35% vodného roztoku etylbenzensulfonanu draselného a neutralizována

85 hmot. díly 45% vodného roztoku hydroxidu draselného až do pH 6,3 a poté sulfiována

83 hmot. díly dvojsířičitanu draselného. Vzniklo 1 190 hmot. dílů žlutého čirého produktu s obsahem 30 % povrchově aktivních látek. Produkt měl bod zákalu 0 °C a při 25 stupních Celsia viskozitu 190 mPa . s.

Jestliže byl maleát připraven ve stechiometrickém poměru, měl výsledný produkt viskozitu 1 200 mPa . s, viskozitu při 25 °C 1 200 mPa . s, za běžné teploty byl kalný a stáním se rozděloval.

Pokud byl maleát neutralizován do pH nižšího nežli 6, či vyššího nežli 8, vznikaly pastovité produkty s viskozitou nad 1 500 mPa . s. Produkty neutralizované bez přídavku hydrotropního činidla měly viskozitu nad 600 mPa . s a bod zákalu nad 30 °C. Vyčeřit se je podařilo teprve cca dvojnásobným přídavkem hydrotropu, nežli při jeho dávkování do neutralizované směsi.

Příklad 2

Postupem podle bodu 1 byl připraven vodný 37% roztok sulfojantaranu na bázi monoetanolamidu směsi nasycených a nenasyčených kyselin se 12 až 18 atomy uhlíku v molekule kyseliny. Maleinanhydrid byl při esterifikaci použit v 0,6% molárním přebytku a neutralizace 25% vodným roztokem čpavku byla vedena do pH 7,6. Jako sulfitační činidlo byl použit vodný roztok hydrogensířičitanu amonného. Takto připravený produkt měl viskozitu 650 mPa . s. Přídavkem 1 procenta amonné soli 2-ethylhexylsulfátu poklesla viskozita produktu na 220 mPa . s a přídavkem 3 % hydrotropu až na 100 mPa . s.

Ztekucený produkt měl bod zákalu -2 °C, byl homogenní a čirý.

Pokud byl maleinanhydrid použit ve stechiometrickém poměru a v nižším, vznikaly produkty s bodem zákalu nad 30 °C. Produkty, které byly neutralizovány do pH nižšího nežli 5,5, či vyšší nežli 8, byly nehomogenní a měly viskozitu nad 600 mPa . s. Ztekutit takové produkty se podařilo až přídavkem hydrotropního činidla nad 10 hmot. procent.

Příklad 3

Postupem podle bodu 1 byl připraven 23% vodný roztok sulfojantaranu na bázi monoethanolamidu směsi nasycených a nenasyčených kyselin se 14 až 22 atomy uhlíku. Zdrojem mastných kyselin byl řepkový olej. K esterifikaci monoetanolamidu, který měl průměrnou molekulovou hmotnost 325, byl maleinanhydrid použit v 8% mol. přebytku. Neutralizace hydroxidem sodným byla vedena do pH 7, jako sulfitační činidlo byl použit dvojsířičitan sodný. Produkt po sulfitační měl při 25 °C viskozitu 580 mPa . s. Přídavkem 3% sodné soli sulfátu připraveného z oktanolu oxyethylenového 2 moly ethylenoxidu na molekule oktanolu, poklesla viskozita na 160 mPa . s.

Pokud byl maleinanhydrid použit ve stechiometrickém poměru, vznikl rozdělující se produkt, který se ani zahříváním nepodařilo vyčeřit. Také tehdy, jestliže neutralizace byla vedena do nižšího pH nežli 5,2 a nad pH 7,8 vznikly kalné produkty, k jejichž vyčeření byl nutný přídavek hydrotropního činidla nad 10 % hmotových.

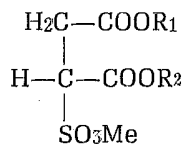
Příklad 4

Postupem podle bodu 1 byl připraven 30% vodný roztok sulfojantaranu na bázi nasycených kyselin s 10 až 16 atomy uhlíku v molekule kyseliny. Výchozí surovinou pro mastné kyseliny byl kokosový tuk. Při esterifikaci byl maleinanhydrid použit v 15 % mol. přebytku proti acylethanolamidu, u kterého byla stanovena průměrná molekulová hmotnost 268. Neutralizace monoesteru maleinové kyseliny trietanolaminem byla vedena do pH 7. Vzniklý produkt měl bod zákalu 50 °C a viskozitu 800 mPa . s. Přídavkem 1 % triethanolaminové soli sulfátu hexanolu, který byl oxyethylenován 4 moly ethylenoxidu, poklesl bod zákalu na 18 °C a viskozita na 200 mPa . s.

Pokud byl acylethanolamid esterifikován maleinanhydridem ve stechiometrickém nebo nižším polárním poměru, vznikaly produkty s bodem zákalu nad 65 °C a často se je ani zahříváním nepodařilo vyčeřit. Také tehdy, jestliže monoester maleinové kyseliny byl neutralizován do nižšího pH nežli 5,5 a vyššího nežli 8, vznikaly kalné a v některých případech i tuhé produkty.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kapalně tenzidy na bázi acylalkanolamidesterů sulfojantarové kyseliny obecného vzorce



kde

R_1 je acyletanolamid obecného vzorce $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOR}$, ve kterém R je uhlovodíkový řetězec mastné kyseliny s 10 až 22 atomy uhlíku,

R_2 je R_1 a/nebo Me a

Me je alkalický kov, amonium nebo amin, připravitelné esterifikací alkanolamidu ma-

leinanhydridem a následnou sulfitací vzniklých esterů kyseliny maleinové, s viskozitou 100 až 500 mPa.s a bodem zákalu do 20°C a barvy podle jodové skupiny 18, vyznačené tím, že se použije ester kyseliny maleinové, připravený esterifikací alkanolamidu maleinanhydridem v jeho 0,5 až 15% přebytku a poté neutralizovaný na pH v rozmezí 5,5 až 8.

2. Kapalně tenzidy podle bodu 1, vyznačené tím, že pro snížení viskozity obsahují 0,5 až 10 hmot. % hydrotropního činidla.

3. Kapalně tenzidy podle bodu 1, vyznačené tím, že jako hydrotropního činidla se použije Me soli aromatických sulfokyselin a/nebo Me soli sulfátů lineárních, rozvětvených a/nebo oxyethylenovaných alkoholů se 6 až 10 atomy uhlíku v základním uhlíkovém řetězci.