



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 122 ✓

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 03 81
(21) PV 2197 - 81

(51) Int. Cl.³ C 11 D 1/75
C 07 C 135/02

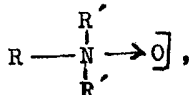
(40) Zveřejněno 26 02 82
(45) Vydáno 01 07 84

(75)

Autor vynálezu NIKL STANISLAV ing.,
VODÁK ZDENĚK RNDr., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy aminosoxidů

Vynález se týká způsobu přípravy aminosoxidů obecného vzorce,



kde R je alkyl se 6 až 22 atomy uhlíku a R' jsou alkyly s 1 až 4 atomy uhlíku, které se používají jako povrchově aktivní látky v kosmetických prostředcích, prostředcích pro tělesnou hygienu, koupelových pěnách apod.

Vynález řeší schůdnou technologii oxidace terciárních aminů peroxidem vodíku s nízkým přebytkem peroxidu, vysokým stupněm konverze, se zvýšenou produktivitou a bez použití těžkých organických rozpouštědel.

Výsledku je podle vynálezu dosaženo vedením reakce za přítomnosti karboxylových kyselin nebo jejich solí.

Vynález se týká způsobu přípravy aminooxidů. Aminooxidy jsou povrchově aktivní látky používané hlavně v kosmetických prostředcích, prostředcích pro tělesnou hygienu, koupelových pěnach a podobně. Kromě vlastních vynikajících pěnотvorných vlastností zlepšují i v malých kvantech dermatologické vlastnosti ostatních tensidů ve směsích s nimi, a jejich přídavek přispívá i ke stabilizaci pěny.

Při přípravě aminooxidů se vychází z terciárních aminů, ve kterých jeden alkyl obsahuje 6 až 22 atomů uhlíku, zatímco druhé dva alkyly jsou podstatně kratší, většinou obsahují methylové skupiny, ale jsou známy i aminooxidy s dvěma až čtyřmi uhlíky v druhých dvou skupinách. Při syntéze mastných aminů se většinou vychází ze směsí mastných kyselin získávaných z rostlinných nebo živočišných tuků, takže rezultují směsi mastných aminů s různě dlouhým (hlavním) uhlíkatým řetězcem. Pochopitelně, že lze vyjít i z chemického individua. Nejlepší aplikační vlastnosti pak mají produkty připravené z terciárního aminu, ve kterém má delší alkyl 12 až 14 atomů uhlíku. Technické směsi mají alkyl od C_6 do C_{22} s maximem kolem 12 až 14 uhlíků.

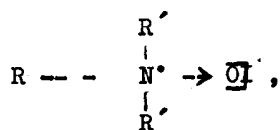
Pro převedení hydrofóbního a ve vodě jen nepatrně rozpustného terciárního aminu na povrchově aktivní aminooxid se v průmyslové praxi používá téměř výhradně peroxid vodíku. Ostatní oxidační činidla jako peroxokyseliny, chlornany a podobně, se v průmyslovém měřítku nepoužívají. Koncentrace použitého peroxidu vodíku se při jednotlivých publikovaných způsobech přípravy mění v širokém rozmezí 2 až 90 hmot. %, rovněž reakční teplota je uváděna v rozmezí 40 až 110 °C. Při vyšší teplotě je nutné pracovat za přetlaku a také peroxid je vnášen pod tlakem.

Kromě požadované reakce, při které se atom kyslíku váže kovalentně na volný elektronový pár dusíku v terciární aminoskupině, probíhá i konkurenční reakce, při které se peroxid rozkládá, kyslík se uvolňuje a jako molekulární plyn uniká z reakční směsi. Rozklad peroxidu katalyzuje přítomnost některých prvků, zejména kovů ze skupiny železo, cín, měď, prvky obsažené v konstrukčních materiálech provozních aparatur, ochranných smalttech, ale i v technologické vodě a v surovinách. Dochází-li k významnému uplatnění nežádoucího rozkladu peroxidu v reakční směsi, zároveň s hlavní požadovanou reakcí, která vede ke vzniku povrchově aktivního aminooxidu, dochází ke vzniku velmi stabilní husté pěny, s vysokým obsahem nezreagovaného aminu. Tato pěna se jen velmi obtížně vmíchává do reakční směsi, je unikajícím kyslíkem vynesena mimo účinnou zonu míchadla a nezúčastní se požadované reakce. Pokračující vývin plynu může vést až k vynesení pěny z reaktoru, tzn. k přepěnění. Rozklad peroxidu a vznik pěny vede ke zvyšování spotřeby surovin, snížení stupně konverze a k prodloužení reakční času. Unikající pěna s vysokým obsahem aminu má velmi škodlivé účinky, jak pro pokožku, tak i pro oči, takže může dojít k poškození zdraví pracovníků.

K potlačení vzniku pěny, zamezení rozkladu peroxidu, případně k deemulgaci již vzniklé pěny je známo v průmyslové praxi několik postupů. Reaktor není plněn na nejvyšší možný obsah, takže zbývá volný prostor pro vznikající pěnu. Pak je nutno použít rychloběžné míchadlo, které zajistí vmíchání pěny do kapalného reakčního systému. Demulgaci a rozpad pěny podporuje přídavek organických rozpouštědel, z nichž nejužívanější je atnanol. Pro potlačení vlivu kovů a kovových solí se využívá komplexotvorných vlastností sodných solí polyethylenpolyaminpolyoctové kyseliny (Komplexonů)

Každý z uvedených způsobů s sebou přináší i některé nevýhody. Intenzivní míchání je energeticky náročné a nutnost ponechávat volný prostor pro vznikající pěnu vede ke snížení výtěžku z jedné operace. Manipulace s těkavým organickým rozpouštědlem zvyšuje požární riziko a přítomnost par organického rozpouštědla v atmosféře se zvýšenou teplotou a s vyšším obsahem kyslíku může vést k výbuchu. Komplexony jsou v alkalické oblasti podstatně méně účinné. Vzhledem k technologii terciárních aminů mohou tyto obsahovat malá množství volné anorganické báze. Ještě větší množství anorganické báze se objevuje v průmyslově vyráběných komplexonech. Pak se pozitivní účinek komplexonu vůbec neprojeví, naopak i při vysokém molárním přebytku peroxidu je stupeň konverze terciárního aminu velmi nízký.

Uvedené nevýhody dosavadních postupů odstraňuje způsob přípravy aminooxidů obecného vzorce



kde R je alkyl se 6 až 22 atomy uhlíku a

R' jsou alkyly s 1 až 4 atomy uhlíku, oxidací odpovídajícího terciárního aminu nebo směsi aminů peroxidem vodíku při teplotě 50 až 105 °C, podle vynálezu, který spočívá v tom, že se reakce provádí za přítomnosti 0,05 až 5 % hmot.látky zvolené ze skupiny kyselina vinná, citronová, salicylová, mléčná, jejich soli s alkalickým kovem nebo amoniem a jejich směsí, vztaženo na celkovou hmotnost reakč - ního systému.

Při postupu podle vynálezu až do stupně konverze 30 % vztaženo na výchozí amin, nedo - chází prakticky ke vzniku pěny, respektive k vytvoření souvislé pěnové vrstvy po celé hla - dině. Při vyšších stupních konverze se začíná tvořit pěna, teplota se díky exotermnímu charakteru reakce zvyšuje a směs se stává homogenní. Mírné pění je způsobeno spíše naús - tajícím obsahem povrchově aktivního aminoxidu a mícháním směsi, nežli únikem kyslíku, o čemž svědčí i vysoké stupně konverze použitého peroxidu. Regulací průtoku postupně přidá - vaného peroxidu a chlazením reakční směsi lze jak teplotu, tak i výšku pěny velmi dobře regulovat a řídit. Aplikační vlastnosti vzniklých aminoxidů jsou stejné, jako aminoxidů připravených obvyklými postupy, respektive lepší vzhledem k vyšším stupňům konverze a te - dy menšímu obsahu balastních látek. Postup podle vynálezu je velmi dobře reprodukovatelný a vede ke zkrácení reakční doby a snížení spotřeby surovin.

Příklad 1

Do míchané nádoby bylo předloženo 30 hmot.dílů dimethylalkylaminu s alkylem, který obsahoval 12 atomů uhlíku v řetězci. Amin byl dispergován se 40 hmot.díly vody. Směs byla vyhřáta na teplotu 75 °C a bylo k ní přidáno 0,08 hm.dílů kyseliny salicylové. Reakční ná - doba byla uzavřena a propojena s plynovou pipetou, která umožňovala měření objemu unikají - cího kyslíku. Děličkou bylo k disperzi přidáno během 1 hodiny postupně 30 hmot.dílů 17 % peroxidu vodíku, což představovalo asi 10% molární přebytek peroxidu vůči aminu. Teplota během reakce kolísala v rozmezí 55 až 80 °C. Výsledný produkt obsahoval 32 % hmot.amino - xidu, což odpovídá 99% konverzi. Změřený objem kyslíku odpovídal 7 % z celkového množství aktivního kyslíku přidávaného ve formě peroxidu vodíku.

Při stejně uspořádaném pokusu bez přídavku kyseliny salicylové docházelo k pění, tak - že peroxid bylo nutné přidávat po dobu 2 hodin a k dosažení stupně konverze alespoň 95 % bylo nutné použít 25 % přebytku peroxidu vodíku.

Při použití dvojsodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové bylo nutné použít 20 % přebytku peroxidu, ale stupeň konverze byl pouze 90 % vztaženo na použitý terciární amin. Objem uniklého kyslíku odpovídal 24 % .

Příklad 2

Do míchané nádoby bylo vloženo 5 hmot.dílů železného drátu s měrným povrchem 0,5 cm²/g. Aparatura byla uspořádána stejně jako v příkladě 1. Do nádoby bylo předloženo 30 hmot.dí - lů dimethylalkylaminu se 6 až 22 atomy uhlíku v řetězci. Amin byl dispergován 20 hmot.dí - ly vody se 3 hmot.díly kyseliny vinné. Směs byla vyhřáta na teplotu 83 °C a po dobu 1 ho - diny k ní byla přidávána 12 hmot.dílů 40% peroxidu vodíku, což představovalo asi 10 % pře - bytek peroxidu. Výsledný produkt obsahoval 49 % hmot.aminoxidu, což odpovídalo 99% konver - zi, vztaženo na výchozí terciální amin. Změřené množství unikajícího kyslíku odpovídá 9 %

z celkového množství nasazovaného aktivního kyslíku.

Při stejné uspořádaném pokusu bez přidavku kyseliny vinné obsah reakční nádoby přepěnil, peroxid vodíku byl přidáván po dobu 3,2 hodiny a bylo nutné použít 25% přebytku peroxidu. Přesto bylo dosaženo pouze 78% konverze vztaženo na nasazované množství terciárního aminu.

Při použití sodné soli kyseliny diethylenetriaminpentaoctové bylo nutné pro značné přepění přidávat peroxid po dobu 2,3 hodiny. Při přebytku 25% peroxidu proti stechiometrii bylo dosaženo pouze 88% konverze a objem uniklého kyslíku odpovídal 30 %.

Příklad 3

Při postupu podle příkladu 1 bylo místo 0,08 hmot.dílů kyseliny salicylové přidáno 0,6 hmotn.dílu kyseliny vinné, asi z jedné třetiny zneutralizované amoniakem. Přídavek peroxidu trval 1,3 hodiny a bylo dosaženo 98% konverze výchozího aminu. Za stejných podmínek jako v příkladě 1 odpovídal změřený objem kyslíku 6 % z celkového množství aktivního kyslíku přidávaného ve formě peroxidu vodíku.

Výsledky bez přidavku peroxidu byly stejné jako jsou uvedeny v příkladě 1.

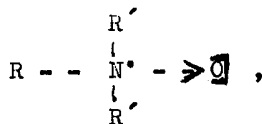
Příklad 4

Do míchaného smaltovaného reaktoru bylo nasazeno 300 hmot.dílů terciárního aminu s 8 až 22 uhlíky v alkylovém řetězci a se 2 % hmot.sekundárních a primárních aminů. Amin byl dispergován se 650 hmot.díly užitkové vody a k disperzi bylo přidáno 2,8 hmot.dílu kyseliny citronové. Disperze byla zahřáta na 80 °C a postupně k ní bylo přidáváno 135 hmot.dílů 35% peroxidu vodíku, což představuje 11% molární přebytek proti nasazovanému množství terciárního aminu. Vlivem exotermní reakce vystoupila teplota maximálně na 102 °C a dále byla externím chlazením udržována v rozmezí 80 až 90 °C. Tento postup s cca 0,25% přídavkem kyseliny citronové byl 5krát reprodukován. V průměru bylo dosaženo 93% konverze a průměrně trval přídavek peroxidu 2 hodiny. Postup bez přidavku kyseliny citronové byl také 5krát reprodukován, právě tak jako postup s přídavkem dvojsodné soli kyseliny ethylen-diamintetraoctové běžné technické kvality. Při postupu bez jakéhokoliv přídavku bylo dosaženo průměrného stupně konverze 83 % a peroxid vodíku byl přidáván po dobu 16 hodin, přičemž i při této rychlosti přidávání peroxidu došlo u jedné operace k vypěnění reakční směsi. Při postupu s přídavkem komplexonu kolísal stupeň konverze mezi 5 až 90 % a u dvou operací došlo k vypěnění. Přídavek peroxidu trval od 6 do 24 hodin.

Při použití 6% přídavku etanolu k reakční směsi bylo nutné manipulovat s hořlavinou, nad reakční směsí vznikaly výbušné páry etanolu v atmosféře obohacené kyslíkem a přídavek peroxidu trval při provedení 10 operací v průměru 16 hodin. Průměrný stupeň konverze byl 90 %.

P R E D N Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy aminoroxidů obecného vzorce



kde R je alkyl se 6 až 22 atomy uhlíku a

R' jsou alkyly s 1 až 4 atomy uhlíku, oxidací odpovídajícího terciárního aminu nebo směsi aminů peroxidem vodíku při teplotě 50 až 105 °C, vyznačený tím, že se reakce provádí za přítomnosti 0,05 až 5 % hmot.látky zvolené ze skupiny kyselina vinná, citronová, salicylová, mléčná, jejich soli s alkalickým kovem nebo amoniem a jejich směsi, vztaženo na celkovou hmotnost reakčního systému.