

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48924

BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 23. II. 1963 (P 100 832)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 2. XII. 1964

Kl. 12p, 4

MKP C 07 d 91/48

UKD

Twórca wynalazku: inż. Henryk Szulc

Właściciel patentu: Dolnośląskie Zakłady Chemiczne Przedsiębiorstwo
Państwowe, Żarów k. Świdnicy (Polska)

Sposób wytwarzania środka powierzchniowo-czynnego z grupy alkiloarylosulfonów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania środka powierzchniowo-czynnego z grupy alkiloarylosulfonów, w którym grupą aryłową jest merkaptobenzotiazol.

Znane środki powierzchniowo-czynne, należące do grupy alkiloarylosulfonowych, przeważnie zawierają łańcuchy węglowodorowe o 12-tu i więcej atomach węgla, co ma zasadniczy wpływ na wysokie koszty produkcji tych związków. Właściwości tych produktów rzadko skupiają w sobie wszystkie cechy dobrego środka powierzchniowo-czynnego. Na przykład związek wykazujący dobre właściwości emulgujące nie posiada dostatecznych właściwości pieniących itd.

Celem wynalazku jest wytworzenie nowego środka powierzchniowo-czynnego należącego do grupy środków alkiloarylosulfonowych, który wykazywałby bardzo dobre właściwości emulgujące, pieniące, piorące, dyspergujące, zwilżające, czyszczące i myjące.

Stwierdzono, że można uzyskać środek powierzchniowo-czynny, który wykazuje wspomniane korzystne właściwości przy znacznym zmniejszeniu długości łańcucha bocznego, nawet do węglowodoru zawierającego 5 atomów węgla, jeżeli podda się kondensacji kwas 2-merkaptobenzotiazolo-5-sulfonowy (korzystnie jego sól alkaliczną) z węglowodorami o łańcuchach prostych lub rozgałęzionych, zawierającymi co najmniej jeden atom chlorowca w łańcuchu i ewentualnie grupę lub grupy eterowe

2

lub hydroksylowe, w środowisku wodnym, alkalicznym lub w zalkalizowanym środowisku alkoholu ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem i otrzymane kwasy 2-alkilomerkaptebenzotiazolo-5-sulfonowe przeprowadzi się w sole amonowe lub w sole metali alkalicznych lub w sole amin aromatycznych lub w sole monoetanolaminy.

W sposobie według wynalazku stosuje się sól alkaliczną kwasu 2-merkaptobenzotiazolo-5-sulfonowego korzystnie otrzymaną z kwasu para-chlorobenzenosulfonowego, stanowiącego produkt odpady przy wytwarzaniu DDT, kolejno przez nitrację, przeprowadzenie otrzymanego kwasu 1-chloro-2-nitrobenzeno-4-sulfonowego w sól sodową kwasu 1-tiofenolo-2-amino-4-sulfonowego przez traktowanie wodorosiarczkiem sodowym i poddanie tej ostatniej kondensacji z dwusiarczkiem węgla.

Do kondensacji z otrzymaną solą stosuje się węglowodory zawierające w łańcuchu 5—10 atomów węgla. W celu uzyskania dobrej wydajności procesu kondensacji, konieczne jest dłuższe ogrzewanie obu komponentów, przy słabym wrzuceniu zalkalizowanego środowiska alkoholowego lub wodnego, przy czym korzystne jest prowadzenie procesu w zalkalizowanym środowisku alkoholowym. Skrócenie czasu reakcji można spowodować przez podwyższenie temperatury procesu, np. prowadząc go w zamkniętym autoklawie, pod ciśnieniem. Po zakończeniu reakcji kondensacji (wydajność 92—95% teorii) odzyskuje się alkohol (denaturat) przez od-

destylowanie, a nadmiar alifatycznego chlorowcowęglowodoru na drodze destylacji z parą wodną.

Produkt kondensacji stanowi roztwór wodny soli sodowej kwasu 2-alkilomerkaptobenzotiazolo-5-sulfonowego, który może być produktem handlowym po zateżeniu, względnie po wytrąceniu z roztworu na drodze wysalania w postaci proszku. W przypadku otrzymywania soli aromatycznych lub monoetanoloaminy, roztwór soli sodowej kwasu 2-alkilomerkaptobenzotiazolo-5-sulfonowego zadaje się chłodzi wodorkiem aminy aromatycznej lub chlorowodorkiem monoetanoloaminy i następnie wysala, względnie roztwór zateża.

Jako środek powierzchniowo-czynny otrzymywany sposobem według wynalazku na szczególnie wyróżnienie zasługuje sól sodowa kwasu 2-oktylomerkaptobenzotiazolo-5-sulfonowego.

Przykład. Do kolby szklanej o pojemności 1,5 litra zaopatrzonej w miesządko z zamknięciem hermetycznym, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz, wprowadza się 341 g kwasu parachlorobenzosulfonowego i 480 ml kwasu siarkowego o stężeniu 95–96%. Następnie uruchamia się miesządko i mieszając zawartość kolby doprowadza do całkowitego rozpuszczenia kwasu parachlorobenzosulfonowego w kwasie siarkowym. Po tej czynności ustala się temperaturę mieszaniny na poziomie 20°C i rozpoczyna wkraplanie 120 ml 69–70%-wego kwasu azotowego z taką szybkością, by temperatura medium reakcyjnego utrzymywała się w granicach 20–30°C.

Całkowity czas nitracji wynosi 6 godzin (próbkę redukuje się pyłem cynkowym i dwuazuje). Następnie masę reakcyjną wlewa się do 2000 ml zimnej wody (zlewka pojemności 10 litrów), po czym dodaje 1000 ml 5%-wego mleka wapiennego i 50 g siarczynu sodowego w przeliczeniu na bezwodny. W czasie dodawania mleka wapiennego do masy reakcyjnej temperatura nie może przekroczyć 70°C. Dalszymi porcjami 30%-wego mleka wapiennego zubożnia się mieszaninę (wartość pH = 7–8) utrzymując temperaturę maksimum 70°C i energicznie mieszając zawartość zlewki. Po zakończeniu procesu zubożnienia się i odfiltruje wytrącony siarczan wapnia przemycając go 500 ml wody, zaś filtrat zateża przez oddestylowanie nadmiaru wody do ilości 2 litrów roztworu wodnego soli sodowej kwasu 1-chloro-2-nitrobenzeno-4-sulfonowego. Otrzymany jeszcze gorący roztwór przenosi się następnie do kolbki szklanej o pojemności 5 litrów, zaopatrzonej w miesządko z zamknięciem hermetycznym, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz, po czym zawartość kolbki zakwasza się do wartości pH = 6–7 i podgrzewa do temperatury 85°C ciągle mieszając. Po osiągnięciu temperatury 85°C rozpoczyna się wkraplanie pierwszej porcji roztworu wodnego wodorosiarczku sodowego o stężeniu NaSH 240 g/litr, w ilości 400 ml. Wkraplanie wodorosiarczku sodowego prowadzi się w czasie pięciu godzin utrzymując temperaturę 85–88°C. Następnie temperaturę medium reakcyjnego podnosi się do 90–95°C i wkrapla się drugą porcję wodorosiarczku sodowego w ilości 750 ml (stężenie NaSH 240 g/litr) w czasie jednej godziny. Po wkropleniu

drugiej porcji wodorosiarczku sodowego zawartość kolbki miesza się jeszcze trzy godziny utrzymując temperaturę masy reakcyjnej 95°C. W wyniku reakcji wodorosiarczku sodowego z solą sodową kwasu 1-chloro-2-nitrobenzeno-4-sulfonowego otrzymuje się rozpuszczalną w środowisku reakcji sól sodową kwasu 1-tiofenolo-2-amino-4-sulfonowego, którą po ostudzeniu do temperatury 30°C zadaje się 150 ml dwusiarczku węgla utrzymując temperaturę masy reakcyjnej 30–33°C. Po wkropleniu całej porcji dwusiarczku węgla, temperaturę medium reakcyjnego podnosi się do 50°C i utrzymując ją miesza zawartość kolbki jeszcze 5 godzin. Reakcja soli sodowej kwasu 1-tiofenolo-2-amino-4-sulfonowego z dwusiarczkiem węgla, daje w wyniku rozpuszczalną w środowisku reakcji sól sodową kwasu 2-merkaptobenzotiazolo-5-sulfonowego z wydajnością 85–92% teorii.

W celu odpędzenia nadmiaru dwusiarczku węgla, do kolbki doprowadza się parę wodną i wraz z nią wykrapla się przechodzące przez chłodnicę pary dwusiarczku węgla. Odzyskany dwusiareczek węgla może być użyty do następnej szarży. Następnie masę reakcyjną studzi się do temperatury 20°C i zakwasza do wartości pH = 1, przy czym wydziela się obficie siarkowodór, który kieruje się do płuczki ze stężonym roztworem ługu sodowego (odzysk). Po zakwaszeniu korzystne jest przedmuchiwanie masy reakcyjnej powietrzem. Kwas 2-merkaptobenzotiazolo-5-sulfonowy jest trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie w odróżnieniu od kwasu 2-merkaptobenzotiazolo-6-sulfonowego, w związku z czym, zakwaszenie należy prowadzić stopniowo, aby wytrącający się osad nie wypływał w postaci piany na powierzchnię roztworu. Po tej operacji alkalizuje się środowisko ługiem sodowym (20–30%-wym) do wartości pH = 8–9 i miesza w temperaturze 70°C zawartość kolbki do całkowitego przejścia kwasu 2-merkaptobenzotiazolo-5-sulfonowego w rozpuszczalną w środowisku reakcji sól sodową tego kwasu.

Otrzymany roztwór poddaje się następnie procesowi filtracji a filtrat wlewa do kolbki szklanej o pojemności 6 litrów, zaopatrzonej w miesządko z zamknięciem hermetycznym, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz. Do kolbki dodaje się następnie 2000 ml etanolu skażonego i 280 g 2-chlorooktanu, doprowadza wodę do chłodnicy oraz podgrzewa całość ciągle mieszając do temperatury wrzenia środowiska (około 83–88°C). W tej temperaturze rozpoczyna się reakcja kondensacji, w wyniku której powstaje sól sodowa kwasu 2-oktylomerkaptobenzotiazolo-5-sulfonowego. Proces kondensacji prowadzi się około 20 godzin, utrzymując temperaturę wrzenia masy reakcyjnej. W czasie prowadzenia reakcji kontroluje się okresowo środowisko reakcji i jeśli zachodzi potrzeba dodaje się wodny roztwór wodorotlenku sodowego (20%-wy), w celu utrzymania wartości pH w granicach 8–9. Po zakończeniu procesu kondensacji oddestylowuje się etanol, po czym oddestylowuje się z parą wodną resztki alkoholu i nadmiar 2-chlorooktanu, które mogą być użyte do następnej szarży. Produkt stanowiący

roztwór soli sodowej kwasu 2-oktylmerkaptobenzotiazolo-5-sulfonowego zadaje się następnie chlorkiem sodowym aż do całkowitego wysolenia produktu. Proces wysalania przebiega bardzo sprawnie, w związku z czym należy NaCl dawkować stopniowo by wraz z produktem nie wytrąciło się zbyt wiele soli kuchennej. Otrzymana sól sodowa kwasu 2-oktylmerkaptobenzotiazolo-5-sulfonowego po wysuszeniu stanowi biały sypki proszek wykazujący doskonałe własności powierzchniowo-czynne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środka powierzchniowo-czynnego z grupy alkiloarylosulfonianów, znamieny tym, że poddaje się kondensacji kwas 2-merkaptobenzotiazolo-5-sulfonowy, korzystnie jego sól alkaliczną, z węglowodorami o łańcuchach prostych lub rozgałęzionych, zawiera-

jącymi co najmniej jeden atom chlorowca w łańcuchu, ewentualnie grupę lub grupy eterowe lub hydroksylowe w środowisku wodnym, alkalicznym lub zalkalizowanym środowisku alkoholowym ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem i otrzymane kwasy 2-alkilmerkaptobenzotiazolo-5-sulfonowe przeprowadza w sole amonowe lub w sole metali alkalicznych lub w sole amin aromatycznych lub sole monoetanoloaminy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do procesu kondensacji stosuje się węglowodory, zawierające w łańcuchu 5—10 atomów węgla.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że kondensacji poddaje się kwas 2-merkaptobenzotiazolo-5-sulfonowy otrzymany z kwasu parachlorobenzenosulfonowego, stanowiącego produkt odpadowy przy wytwarzaniu DDT.