



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14. 11. 77 (P. 202 151)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18. 06. 79

Opis patentowy opublikowano: 31. 12. 1981

Int. Cl.² C07C 93/04

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

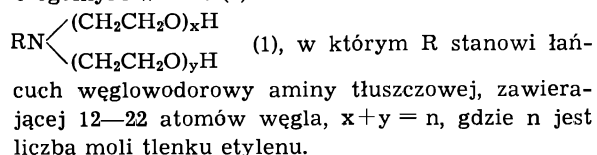
Twórcy wynalazku: Wojciech Jerzykiewicz, Zbigniew Krasnodębski, Jerzy Juzoń, Gerard Bekierz, Henryk Szewczyk, Bronisław Atamańczuk, Antoni Korek, Bronisław Narański

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „BLACHOWNIA”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

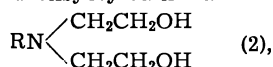
Sposób wytwarzania polioksyetylowanych amin tłuszczowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polioksyetylenowych amin tłuszczowych. Produkty reakcji tlenku etylenu z aminami tłuszczowymi są ważną grupą niejonowych środków powierzchniowo-czynnych. Aminy tłuszczowe o ogólnym wzorze RNH_2 reagując z tlenkiem etylenu dają związki o ogólnym wzorze (1):



Według danych literaturowych reakcja przebiega etapami. W pierwszym etapie powstaje 2-dwuhydroksyetyloalkiloamina o ogólnym wzorze (2)



kłora z następnymi cząsteczkami tlenku etylenu tworzy polioksyetylowane aminy tłuszczowe (1). Tworzenie związku (2) przebiega bez udziału katalizatora, wymaga jednak stosowania temperatury około 160°C; przyłączenie dalszych moli tlenku etylenu zachodzi wyłącznie wobec katalizatorów w temperaturze 150—200°C pod ciśnieniem rzędu 2,94 do 9,8·10² kPa. Typowymi katalizatorami stosowanymi w tym procesie są NaOH, KOH, Na₂CO₃ lub K₂CO₃.

Wytwarzanie polioksyetylenowanych amin tłuszczowych prowadzi się jednoetapowo w ten sposób,

2

że wybrany katalizator w ilości 0,05—0,5% w stosunku do masy aminy wprowadza się do reaktora łącznie z aminą i po odpowietrzeniu układu, pod ciśnieniem dozuję się określoną ilość tlenku etylenu w temperaturze 150—200°C. Po wdozowaniu tlenku etylenu następują operacje ochłodzenia, odpowietrzenia i rozładowania — odbywają się one w znany sposób z zachowaniem określonych kolejności operacji, wynikających z obsługi urządzeń ciśnieniowych. W tak prowadzonych procesach powstają zawsze pewne ilości wolnych poliglikoli. Według danych literaturowych zawartość wolnych poliglikoli wzrasta, jeżeli w procesie występuje woda, dlatego też stosowano bezwodne aminy i suszono dokładnie reaktory.

Istotą wynalazku jest użycie w procesie wytwarzania polioksyetylenowanych amin tłuszczowych wody jako katalizatora. Sposób według wynalazku polega na tym, że do 100 części wagowych aminy tłuszczowej dodaje się 1—5 części wagowych wody i w známym urządzeniu przeznaczonym do oksyetylacji dozuję się w znany sposób tlenek etylenu w ilości korzystnie nie przekraczającej 9 moli tlenku na 1 mol aminy, utrzymując temperaturę reakcji w granicach 70—120°C. Ochłodzenie, odpowietrzenie i rozładowanie reaktora odbywa się w znany sposób, z zachowaniem kolejności poszczególnych operacji, wynikających z obsługi urządzeń ciśnieniowych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że pewna ilość wo-

dy użyta w procesie wytwarzania polioksyetylowanych amin wpływa korzystnie na przebieg procesu; przejawia się to tym, że proces można prowadzić w niższych temperaturach, co ma duże znaczenie dla prowadzenia procesów ciśnieniowych, gdyż obniżenie temperatury, w jakiej prowadzi się proces nie tylko obniża zużycie mediów grzejnych, ale dodatkowo czyni pracę bezpieczniejszą. Mimo stosowania niższych temperatur nie wydłużają się czasy reakcji, a nawet nieoczekiwanie ulegają skróceniu. Prowadząc proces sposobem według wynalazku nie obserwuje się wzrostu zawartości wolnych poliglikoli — ma to miejsce w produktach przyłączenia 8 moli tlenu etylenu do 1 mola aminy tłuszczowej, zaś w produktach przyłączenia więcej niż 8 moli tlenu etylenu zawartość wolnych poliglikoli wzrasta do 10% a nawet wyżej, jednak i takie produkty mogą znaleźć zastosowanie. Stosowanie wody w większej ilości niż 5% wagowych w stosunku do masy aminy nie jest celowe, gdyż dla wielu zastosowań polioksyetylowanych amin jest niewskazane, by w produkcie końcowym był wysoki procent wody.

Korzystny wpływ wody na powstawanie 2-hydroksyetyloalkiloamin przejawia się obniżoną temperaturą i skróconym czasem reakcji. Dla porównania w tablicy 1 zebrano dane o przebiegu reakcji aminy oleinowej z dwoma molami tlenu etylenu, w tabeli tej podano w I kolumnie parametry reakcji bez użycia katalizatora, a w kolumnie II z udziałem wody w roli katalizatora.

Sposób według wynalazku pozwala wyeliminować stosowane dotychczas katalizatory alkaliczne w procesie wytwarzania polioksyetylowanych amin, a zastosowanie 1—5% wody pozwala na obniżenie temperatury procesu i jednocześnie skrócenie czasu reakcji. Dla porównania w tablicy 2 zebrano dane o przebiegu reakcji aminy oleinowej z 5 molami tlenu etylenu.

Tablica 1

Lp.		I	II
1.	Ilość katalizatora	0	3
2.	Temperatura, °C	160—180	90
3.	Ciśnienie, kPa	$4,9 \cdot 10^2$	$4,9 \cdot 10^2$
4.	Czas, minuty	45	30
5.	Ilość poliglikoli, %	0,5	0,4

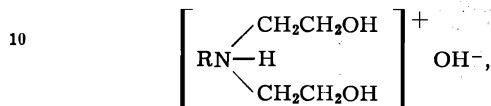
Tablica 2

Lp.		I	II
1.	Katalizator	KOH	H ₂ O
2.	Ilość katalizatora, %	0,05	3
3.	Temperatura, °C	160—180	90
4.	Ciśnienie, kPa	$4,9 \cdot 10^2$	$4,9 \cdot 10^2$
5.	Czas, minuty	90	60
6.	Ilość poliglikoli, %	4,7	4,5

Dodatkową zaletą wynikającą z obniżenia temperatury reakcji jest fakt, że produkty otrzymane

sposobem według wynalazku posiadają barwę jaśniejszą niż takie same produkty, wytworzone tradycyjnymi metodami.

Katalityczne działanie wody można tłumaczyć w ten sposób, że prawdopodobnie aminy tłuszczowe w warunkach reakcji reagują z wodą, tworząc przejściowo niewielkie ilości związków typu $\text{RNH}_3^+\text{OH}^-$ względnie



które jako silnie zasadowe katalizują proces bardziej efektywnie niż KOH czy NaOH.

Przykład I. Do autoklawu ciśnieniowego o pojemności 1 litra, zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę, rurkę wglębną, ogrzewanie zewnętrzne i chłodzenie wewnętrzne wprowadza się 260 g aminy oleinowej oraz 7,8 g wody. Reaktor zamyka się, przedmucha azotem i zawartość podgrzewa do temperatury 70°C. W tej temperaturze rozpoczyna się dozowanie tlenu etylenu przy utrzymywaniu ciśnienia około $3,03 \cdot 10^{-1}$ MPa. Równocześnie ochładza się reaktor, aby temperatura utrzymywała się w zakresie 90—120°C. Po wprowadzeniu 90 g tlenu etylenu i spadku ciśnienia do $2,02 \cdot 10^4$ Pa reaktor odpowietrza się i po przedmuchiowaniu azotem całość schładza się i opróżnia reaktor. Otrzymuje się 355 g produktu zawierającego: około 90% amin trzeciorzędowych, śladowe ilości glikoli i wody. Otrzymany produkt jest surowcem wyjściowym do otrzymywania IV rzędowych związków amoniowych, wytwarzanych w procesie kwarternizacji chlorkiem metylu lub benzylu oksyetylowanych amin tłuszczowych.

Przykład II. Do autoklawu ciśnieniowego, opisanego w przykładzie I, wprowadza się 185 g aminy laurynowej i 1,8 g wody. Po zamknięciu i przedmuchiowaniu azotem reaktora, rozpoczyna się ogrzewanie zawartości reaktora, a po uzyskaniu temperatury około 70° rozpoczyna się dozowanie 90 g tlenu etylenu, przy utrzymywaniu ciśnienia około $3,03 \cdot 10^{-1}$ MPa i ochładzając reaktor tak, aby temperatura utrzymywała się w zakresie 70—100°C. Po wdozowaniu całej ilości tlenu etylenu i spadku ciśnienia w reaktorze do $2,02 \cdot 10^4$ Pa, reaktor odpowietrza się a po przedmuchiowaniu azotem zawartość reaktora schładza się. Otrzymuje się około 275 g produktu przyłączenia około 2 moli tlenu etylenu do 1 mola aminy laurynowej, zawierającego śladowe ilości glikoli i wody. Produkt posiada podobne zastosowanie, jak produkt z przykładu I.

Przykład III. W aparaturze i w warunkach, opisanych w przykładzie I, prowadzi się reakcję oksyetylacji 260 g aminy stearynowej, 15,6 g wody, wprowadzając pod ciśnieniem około $5,05 \cdot 10^{-1}$ MPa 360 g tlenu etylenu. Uzyskuje się 652 g produktu przyłączenia około 8 moli tlenu etylenu do 1 mola aminy o zawartości wolnych poliglikoli 4—4,9% wagowych. Otrzymany produkt jest typowym środkiem powierzchniowo-czynnym i znajduje zastosowanie w przemyśle włókienniczym.

Przykład IV. W aparaturze i w warunkach, opisanych w przykładzie I, poddaje się reakcji 260 g tlenu etylenu, 225 g mieszaniny amin, otrzyma-

ných z kwasów tłuszczowych pochodzenia zwierzęcego, zawierających głównie rodniki węglowodorowe o długości łańcucha C_{10} — C_{18} w obecności 7,8 g wody. Uzyskuje się około 490 g produktu przyłączenia 5 moli tlenu etylenu do 1 mola aminy, zawierającego poniżej 5% wagowych glikoli. Produkt stosowany może być jako emulgator olejów mineralnych lub asfaltów.

Przykład V. W aparacie i w warunkach, opisanych w przykładzie II, poddaje się reakcji 225 g tlenu etylenu, 290 g mieszaniny amin, otrzymanych z kwasów pochodzenia roślinnego, zawierających głównie rodniki węglowodorowe o długości łańcucha C_{12} — C_{22} , w obecności 14,5 g wody. Uzyskuje się około 527 g produktu przyłączenia 5 moli tlenu etylenu do 1 mola aminy, zawierającego poniżej 5% wagowych wolnych poliglikoli. Produkt stosowany może być jako emulgator olejów mineralnych lub asfaltów.

Przykład VI. W aparacie i w warunkach, opisanych w przykładzie I, poddaje się reakcji oksyetylowania 320 g dwuaminy o ogólnym wzorze $RNHCH_2CH_2NH_2$ otrzymanej w wyniku cyjanoety-

lowania aminy oleinowej i uwodornienia grupy nitylowej, w obecności 9,6 g wody dozując 140 g tlenu etylenu pod ciśnieniem około $3,03 \cdot 10^{-1}$ MPa utrzymując temperaturę w czasie dozowania tlenu w granicach 80—100°C. Otrzymuje się około 450 g produktu przyłączenia około 3 moli tlenu etylenu, zawierającego poniżej 3% wagowych wolnych poliglikoli. Produkt stosowany być może jako emulgator lub dyspergator olejów mineralnych lub asfaltów.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania polioksyetylowanych amin tłuszczowych, w podwyższonej temperaturze, przy ciśnieniowym dozowaniu tlenu etylenu, **znamienny tym**, że do 100 części wagowych aminy tłuszczowej dodaje się 1—5 części wagowych wody i w znany sposób dozuje tlenek etylenu w ilości korzystnie nie przekraczającej 9 moli tlenu na 1 mol aminy, utrzymując temperturę reakcji w granicach 70 do 120°C.