



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 29.12.1971 (P. 152667)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono. 15.10.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.12.1974

Kl. 12o,23/01  
23e,2

MKP C11d 11/04  
C07c 139/00

Twórcy wynalazku: Adam Nowotarski, Stefan Wilczkowski, Heliodor Żak

Uprawniony z patentu: Wrocławskie Zakłady Chemii Gospodarczej  
„Pollena”, Wrocław (Polska)

## Sposób wytwarzania kompozycji detergentowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozycji detergentowej złożonej z siarczanowanego oksyetylatu alkilofenolu o wzorze  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{7-11}\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{2-5}\text{OSO}_3\text{H}$ , sulfonowanego alkilobenzenu o wzorze  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{9-14}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  i siarczanowanego alkoholu tłuszczowego o wzorze  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15-17}\text{OSO}_3\text{H}$ , przy użyciu jako czynnika sulfonującego gazowego  $\text{SO}_3$ , rozcieńczonego gazem obojętnym do stężenia 6—8% objętościowych. Wymieniona kompozycja, po zneutralizowaniu jej roztworami alkaliów, jest stosowana jako podstawowy składnik detergentowy środków myjących i czyszczących, zwłaszcza środków o konsystencji past i płynów. Znany sposób wytwarzania kompozycji detergentowych zawierających jednocześnie siarczany oksyetylowanych alkilofenoli, alkilobenzenosulfoniany i siarczany alkilowe, polega na oddzielnym sulfonowaniu i neutralizacji poszczególnych składników, po czym otrzymane półprodukty w postaci gęstych cieczy lub past, miesza się ze sobą w odpowiednim stosunku i homogenizuje. Znana jest również metoda jednoczesnego sulfonowania alkilobenzenu i alkoholu tłuszczowego prowadząca do otrzymania kosulfonatu, który następnie miesza się z siarczanowanym oksyetylatem alkilofenolu.

Do wytwarzania wymienionych sulfonatów stosuje się takie czynniki sulfonujące jak oleum, kwas chlorosulfonowy oraz gazowy  $\text{SO}_3$  o stężeniu 6—8% objętościowych. Ten ostatni związek

2

jest najczęściej stosowany, ponieważ w przypadku stosowania oleum i kwasu chlorosulfonowego otrzymuje się produkty zawierające  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $\text{NaCl}$ . Sulfonowanie alkilobenzenu i alkoholu tłuszczowego za pomocą wymienionych związków nie przedstawia obecnie zasadniczych trudności technicznych. Podstawowym problemem jest natomiast sulfonowanie oksyetylowanego alkilofenolu, ponieważ w wyniku działania na ten związek gazowym  $\text{SO}_3$ , obok siarczanu oksyetylowanego alkilofenolu, otrzymuje się również sulfonian, jako rezultat przyłączania się grup  $\text{SO}_3$  do pierścienia benzenowego. Sulfonian, w odróżnieniu od siarczanu oksyetylowanego alkilofenolu, posiada znacznie gorsze właściwości jako detergent, ponieważ polarna grupa funkcyjna  $-\text{SO}_3\text{H}$  usytuowana jest nie na końcu łańcucha, a w środku cząsteczki. Właściwości detergentyczne wymienionego sulfonianu osłabia również obecność drugiej grupy polarnej, którą stanowi łańcuch składający się z cząsteczek tenku etylenu przyłączonych do pierścienia benzenowego.

W celu zapobieżenia niekorzystnemu powstawaniu wspomnianych połączeń sulfonowych, proponowano zastosowanie kwasu amidosulfonowego, jako czynnika sulfonującego, dla oksyetylowanych alkilofenoli. Stwierdzono bowiem, że stosunek siarczanów do sulfonianów oksyetylowanych alkilofenoli jest bardziej korzystny w tym przypadku, niż przy stosowaniu do sulfonowania np.  $\text{SO}_3$  lub kwasu chlorosulfonowego. Ograniczeniem tej me-

tody jest jednak to, że prowadzi ona do uzyskania wyłącznie soli amonowych siarczanów oksyetylowanych alkilofenoli i nie może być stosowana do wytwarzania np. soli sodowych, powszechnie używanych w produkcji środków myjących i piorących. Znana jest również metoda sulfonowania oksyetylowanych alkilofenoli w obecności mocznika, który częściowo zapobiega powstawaniu sulfonianów.

Mankamentem tej metody jest wprowadzenie do kompozycji detergentowej mocznika, który nie jest związkiem powierzchniowo czynnym, a ponadto jego obecność w niektórych środkach myjących byłaby niewskazana ze względów fizjologicznych. Celem wynalazku jest uniknięcie wspomnianych niedogodności występujących podczas siarczanowania oksyetylowanego alkilofenolu, który następnie stosuje się do sporządzania kompozycji detergentowych zawierających dodatkowo siarczany alkilowe i alkilobenzenosulfoniany.

Dla osiągnięcia tego celu postawiono zadanie opracowania metody wytwarzania kompozycji detergentowej zawierającej siarczanowany oksyetylat alkilofenolu, przy zastosowaniu jako czynnika sulfonującego gazowego  $\text{SO}_3$ , rzcienzonego gazem obojętnym do stężenia 6—8% objętościowych, przy czym zawartość sulfonianu oksyetylatu alkilofenolu, powinna być nie większa niż w innych znanych metodach. Sposobem według wynalazku, rozwiązano postawione zagadnienie w ten sposób, że 30—55 części wagowych alkilobenzenu sulfonuje się w temperaturze 40—50°C do osiągnięcia stopnia przereagowania 40—70%. Do otrzymanej mieszaniny reakcyjnej wprowadza się 25—50 części wagowych oksyetylowanego alkilofenolu i 10—20 części wagowych roztopionego alkoholu tłuszczowego i sulfonuje się w dalszym ciągu gazowym  $\text{SO}_3$  w temperaturze 60—70°C do osiągnięcia stopnia przereagowania dla wszystkich składników w granicach 94—97%. Uzyskany produkt reakcji neutralizuje się w znany sposób. Sulfonowanie prowadzi się w sulfonatorze typu kocioł z mieszadłem i chłodnicą. Korzystne jest prowadzenie sulfonowania w aparaturze przepływowej, składającej się z co najmniej dwóch sulfonatorów pracujących szeregowo, przy czym alkilobenzen sulfonuje się oddzielnie np. w pierwszym sulfonatorze, następnie kwaśną sulfomasę podaje się do drugiego sulfonatora, gdzie jednocześnie wprowadza się roztopiony alkohol tłuszczowy i oksyetylowany alkilofenol. Gazowy  $\text{SO}_3$  doprowadza się do sulfonatora w ilości o 5—10% większej od stechiometrycznej niezbędnej.

Sposób sulfonowania według wynalazku prowadzi do uzyskania produktu, w którym stosunek siarczanów do sulfonianów oksyetylowanego alkilofenolu nie jest gorszy niż w innych znanych metodach. Pożądany przebieg sulfonowania osiąga się dzięki wprowadzeniu do środowiska reakcji częściowo przesulfonowanego alkilobenzenu i alkoholu tłuszczowego. Ich obecność powoduje ograniczenie możliwości przyłączania  $\text{SO}_3$  do pierścienia benzenowego oksyetylowanego alkilofenolu.

Zasadniczą korzyścią sposobu sulfonowania według wynalazku jest to, że nie wymaga on wprowadzenia do środowiska reakcji, a w konsekwencji i do produktu, substancji, które nie są środkami powierzchniowo czynnymi, takich jak np. mocznik.

Dalszą korzyścią sposobu według wynalazku, w odróżnieniu od sposobu sulfonowania przy użyciu kwasu amidosulfonowego, jest to, że stosując odpowiednie związki do neutralizacji kwaśnej sulfomasy, uzyskuje się gotowy produkt w postaci soli o dowolnym w zasadzie kationie. Ponadto eliminuje się kłopotliwe operacje mieszania i homogenizacji, jakie występują przy metodzie oddzielnego sulfonowania poszczególnych składników kompozycji. Otrzymany produkt stanowi jednorodną gęstą ciecz o zawartości soli nieorganicznych nie przekraczającej 2,5%.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładzie wykonania. Przykład. Wytwarzanie kompozycji detergentowej prowadzi się w aparaturze o wydajności 500 kg/godz., złożonej z dwóch sulfonatorów połączonych szeregowo w układzie kaskadowym. Do pierwszego sulfonatora dozuje się 200 kg dodecylobenzenu i sulfonuje się w temperaturze 45°C wprowadzając przy intensywnym mieszanii  $\text{SO}_3$  o stężeniu 8% objętościowych. Po uzyskaniu stopnia przereagowania 50%, sulfomasę podaje się do drugiego sulfonatora, gdzie jednocześnie wprowadza się 175 kg oksyetylowanego trzema molami tlenu etylenu nonylofenolu i 75 kg alkoholu tłuszczowego  $\text{C}_{16}$ — $\text{C}_{18}$ . Przy ciągłym mieszanii i doprowadzaniu gazowego  $\text{SO}_3$ , prowadzi się proces sulfonowania w temperaturze 62°C, aż do uzyskania stopnia przereagowania powyżej 96%. Do sulfonowania stosuje się gazowy  $\text{SO}_3$  w ilości o 8% większej od stechiometrycznie niezbędnej. Otrzymaną sulfomasę neutralizuje się przy pomocy roztworu wodorotlenku sodowego w znany sposób.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kompozycji detergentowej, złożonej z siarczanowanego oksyetylatu alkilofenolu o wzorze  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{7-11}\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{2-5}\text{OSO}_3\text{H}$ , sulfonowanego alkilobenzenu o wzorze  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{9-14}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  i siarczanowanego alkoholu tłuszczowego o wzorze  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15-17}\text{OSO}_3\text{H}$  przy użyciu jako czynnika sulfonującego gazowego  $\text{SO}_3$ , rzcienzonego gazem obojętnym do stężenia 6—8% objętościowych, **znamienny tym**, że 30—55 części wagowych alkilobenzenu sulfonuje się w temperaturze 40—50°C do osiągnięcia stopnia przereagowania 40—70%, po czym do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się 25—50 części wagowych oksyetylatu alkilofenolu oraz 10—20 części wagowych alkoholu tłuszczowego i sulfonuje się w temperaturze 60—70°C, aż do osiągnięcia stopnia przereagowania wszystkich substratów w granicach 94—97%, a następnie produkt reakcji neutralizuje się w znany sposób.