

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

110485

Patent dodatkowy

do patentu nr _____

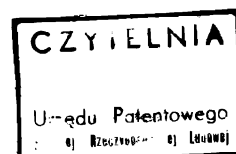
Zgłoszono: 05.07.75 (P. 181872)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.79

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1981

Int. Cl.² C11D 11/00
C07C 149/14
C07C 149/32



Twórcy wynalazku: Jarogniew Broniarz, Jan Szymanowski, Juliusz
Pernak, Maciej Pujanek

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania środka powierzchniowo czynnego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka powierzchniowo czynnego zawierającego w swym składzie nowe pochodne alkoholi wielowodorotlenowych i cukrów.

Niektóre pochodne alkoholi wielowodorotlenowych, a zwłaszcza węglowodanów wykazują właściwości powierzchniowo czynne. Są to związki niejonowe. Spośród tych pochodnych najszerze praktyczne zastosowanie znalazły jedno- i dwuestry sacharozy i kwasów tłuszczowych. Otrzymuje się je metodą Haas'a i Snell'a polegającą na transestryfikacji estrów metylowych kwasów tłuszczowych z sacharozą w roztworze rozpuszczalnika o wysokiej polarności, przeważnie N,N-dwumetyloformamidu, w obecności alkalicznego katalizatora. Reakcję tę prowadzi się w temperaturze 90—95°C pod zmniejszonym ciśnieniem w celu usunięcia wydzielającego się metanolu. Jednoestry sacharozy i kwasów tłuszczowych są związkami o silnych właściwościach powierzchniowo czynnych. Dwuestry są nierozpuszczalne w wodzie.

Zarówno jedno- jak i dwuestry sacharozy znajdują zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i spożywczym jako emulgatory lub solubizatory (J. Broniarz, Politechnika Poznańska, Rozprawy nr 32, Poznań 1968 r.).

Spośród powierzchniowo czynnych pochodnych sacharozy znane są też alkoksymetylowe etery sacharozy. Otrzymuje się je przez reakcję eterów chlorometylowoalkilowych z sacharozą w temperaturze około 50°C w warunkach bezwodnych w o-

2

becności substancji wiążących wydzielający się chlorowodór. W reakcji otrzymuje się jedno-, dwu-, oraz trójalkoksymetylowe etery sacharozy. Optymalne właściwości powierzchniowo czynne wykazuje preparat zawierający 65—85% molowych jednopochodnych, 20—30% molowych dwupochodnych, 0—5% molowych trójpochodnych. Związki te ulegają biodegradacji w ściekach (J. Szymanowski, Politechnika Poznańska, Rozprawy nr 61, Poznań 1974 r.).

Obecnie okazało się, że dobre właściwości powierzchniowo czynne mają otrzymane sposobem według wynalazku mieszaniny nowych związków o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza resztę alkilową lub aryłową, R₁ — resztę alkoholu wielowodorotlenowego mającą co najmniej 3 atomy węgla w łańcuchu oraz co najmniej dwie wolne grupy wodorotlenowe, albo resztę węglowodanową zawierającą co najmniej 4 atomy węgla i mającą co najmniej dwie wolne grupy wodorotlenowe, a n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 6.

Sposobem według wynalazku środek powierzchniowo czynny stanowiący zasadniczo mieszaninę związków o ogólnym wzorze 1 otrzymuje się, jeżeli alkohol wielowodorotlenowy zawierający co najmniej 3 atomy węgla w łańcuchu oraz co najmniej trzy wolne grupy wodorotlenowe poddaje się kondensacji z tioeterem chlorowcometylowym o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca.

Środek powierzchniowo czynny stanowiący za-

sadniczo mieszaninę związków o ogólnym wzorze 1 uzyskuje się także jeżeli węglowodan zawierający co najmniej 4 atomy węgla oraz co najmniej trzy wolne grupy wodorotlenowe poddaje się kondensacji z tioeterem chlorowcometylowym o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca, przy czym kondensację prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika.

W sposobie według wynalazku jako alkohole wielowodorotlenowe mogą być zastosowane alkohole o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, a zatem glicerol, alkohole czterowodorotlenowe na przykład pentaerytryt, pentyty, hekstyty itp.

W sposobie według wynalazku jako węglowodany mogą być zastosowane tetrozy, pentozy, heksozy, zwłaszcza glukoza oraz wielocukry rozpuszczalne w wodzie, szczególnie dwucukry takie jak sacharoza, lecz także trójcukry takie jak rafinoza. Reakcję kondensacji węglowodanu z tioeterem chlorowcometylowoalkilowym prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika takiego jak N,N-dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid, N-formylopiperydyna, N-acetylmorfolina itp. Jako tioeter chlorowcometylowy o wzorze 2 korzystnie jest stosować w sposobie według wynalazku taki tioeter, w którym resztę R stanowi alkil zawierający 8—22 atomów węgla, a zwłaszcza 12—18 atomów węgla.

Reakcję kondensacji związku wielowodorotlenowego z tioeterem chlorowcometylowym o wzorze 2 prowadzi się korzystnie wobec substancji wiążących kwas, zwłaszcza wobec węglanów, lub wodorotlenków metali alkalicznych.

Reakcja kondensacji przebiega z zadowalającymi wydajnościami w temperaturze 20—110°C. Czas trwania reakcji wynosi kilkadziesiąt minut. W zależności od stosunku molowego związku wielowodorotlenowego do tioeteru chlorowcometylowego o wzorze 2 stosowanego w procesie kondensacji, zetyfikowane zostają rozmaite ilości grup wodorotlenowych. Dla zilustrowania tego zjawiska przedstawiono w tablicy 1 wpływ stosunku molowego sacharozy do tioeteru chlorometylowo-n-dodecyłowego na skład produktu.

Tablica 1

Stosunek molowy sacharozy do tioeteru chlorometylowo-n-dodecyłowego	Skład produktu (% mol)		
	mono- etery %	dwu- etery %	trój- etery %
1 : 1	65	28	7
2 : 1	80	18	2
3 : 1	85	15	—
6 : 1	93	7	—
8 : 1	95	5	—
10 : 1	95	4	—

Produktem uzyskanym po kondensacji jest zatem mieszanina takich mono-, dwu- i trójestrów o ogólnym wzorze 1. Mieszanina ta stanowi produkt, który może być bez rozdzielania na składniki używany jako środek powierzchniowo czynny. Środek

otrzymany sposobem według wynalazku obniża bowiem napięcie powierzchniowe wody do około 40 N/m · 10³, a napięcie międzyczasowe na granicy faz woda—parafina poniżej 5 N/m · 10³. Środek ten odznacza się dobrymi właściwościami zwilżającymi, natomiast nie wykazuje dobrych właściwości pianotwórczych. Środek otrzymany sposobem według wynalazku charakteryzuje się słabą zdolnością do emulgowania w układach: woda—parafina, woda—olej napędowy, woda—benzen i woda—heksan.

Roztwór wodny o stężeniu 0,1 do 20% wagowych środka uzyskanego sposobem według wynalazku może być używany w gospodarstwie domowym oraz w przemyśle, na przykład do mycia aparatury przemysłu spożywczego, do prania surowców i wyrobów włókienniczych, do procesów farbiarskich i wykończeniowych. Ze względu na silną adsorpcję na granicy faz środek ten stanowi substancję antykorozyjną działającą w środowisku obojętnym, ma on więc zastosowanie również w przemyśle metalowym.

Sposób według wynalazku zostanie poniżej objaśniony na podstawie przykładów wykonania.

Przykład I. 200 g wysuszonej sacharozy rozpuszczono w 600 cm³ bezwodnego N,N-dwumetyloformamidu. Do roztworu dodano bezwodny węglan sodu w ilości 21 g. W temperaturze 80±1°C przy silnym mieszaniu mechanicznym wkraplano przez 2 godziny 49 g tioeteru chlorometylowo-n-dodecyłowego. Sole nieorganiczne oddzielono przez dekantację. Tioacetal dodecyłowy oddzielono przez trzykrotną ekstrakcję eterem naftowym po 100 cm³. Dwumetyloformamid oddestylowano, a pozostałość rozpuszczono w 500 cm³ n-butanolu. Roztwór n-butanolu ekstrahowano pięciokrotnie 5% roztworem wodnym chlorku sodu po 80 cm³. Butanol oddestylowano, a pozostałość rozpuszczono w 500 cm³ acetonu. Resztę soli nieorganicznych usunęto przez dekantację, a produkty przekrystalizowano z acetonu. Otrzymano 80 g oczyszczonej mieszaniny n-dodecyliotiometylowych eterów sacharozy. Jest ona łatwo rozpuszczalna w wodzie, 1% (wagowo) dodatek do wody powoduje obniżenie napięcia powierzchniowego do 33,3 N/m · 10³. Mieszaninę tę rozdzielono chromatograficznie i stwierdzono, że zawierała ona:

85% wagowych n-dodecyliotiometylowego monoeteru sacharozy

14% wagowych n-dodecyliotiometylowego dwueteru sacharozy

1% wagowy n-dodecyliotiometylowego trójeteru sacharozy.

Przykład II. 180 g wysuszonej glukozy rozpuszczono w 500 cm³ bezwodnego dwumetyloformamidu. Do roztworu dodano bezwodny węglan sodu w ilości 46 g. W temperaturze 45±1°C przy silnym mieszaniu mechanicznym wkraplano przez 3,5 godziny 75 g tioeteru chlorometylowo-n-dodecyłowego a następnie mieszano jeszcze roztwór przez 2 godziny. Sole nieorganiczne oddzielono przez dekantację. Tioacetal decylowy oddzielono przez trzykrotną ekstrakcję eterem naftowym po 180 cm³. Z pozostałości po ekstrakcji oddestylowano N,

N,dwumetyloformamid, a pozostałość po destylacji rozpuszczono w 500 cm³ n-butanolu. Roztwór w n-butanolu ekstrahowano pięciokrotnie 5%-owym wodnym roztworem chlorku sodu po 80 cm³. Butanol oddestylowano, a pozostałość rozpuszczono w 600 cm³ acetonu. Resztę soli nieorganicznych usunięto przez dekantację, a produkty przekrystalizowano z acetonu. Otrzymano 102 g mieszaniny decyloitiometylowych eterów glukozy, która po dodaniu do wody w ilości 1% wagowego obniżyła napięcie powierzchniowe do wartości 37,5 N/m · 10³. Stwierdzono na podstawie chromatogramu, że mieszanina ta zawierała 90% wagowych n-decyloitiometylowego monoeteru glukozy oraz 10% wagowych n-decyloitiometylowego dwueteru glukozy.

Przykład III. 70 g wysuszonego pentaerytrytu rozpuszczono w 180 cm³ dwumetylosulfotlenku. Do roztworu dodano bezwodny węglan sodu w ilości 30 g. W temperaturze 60±1°C przy silnym mieszaniu mechanicznym wkraplano przez dwie godziny 49 g tioeteru chlorometylowo-n-oktylowego, a następnie mieszano jeszcze roztwór przez 1,5 godziny. Tioacetal oktylowy wydzielono przez trzykrotną ekstrakcję eterem naftowym po 80 cm³. Dwumetylosulfotlenek oddestylowano, a pozostałość rozpuszczono w 200 cm³ n-butanolu. Roztwór w n-butanolu ekstrahowano pięciokrotnie 5%-owym wodnym roztworem chlorku po 90 cm³. Butanol oddestylowano, a pozostałość rozpuszczono w 180 cm³ acetonu. Sole nieorganiczne usunięto przez dekantację a produkty przekrystalizowano z acetonu. Otrzymano 67 g mieszaniny n-oktyloitiometylowych eterów pentaerytrytu, która po dodaniu do wody w ilości 1% wagowych obniżała napięcie powierzchniowe do wartości 46 N/m · 10³. Mieszanina zawierała:

85% wagowych n-oktyloitiometylowego monoeteru pentaerytrytu

15% wagowych n-oktyloitiometylowego dwueteru pentaerytrytu.

Przykład IV. Do 37 g gliceryny wkraplano przez 2 godziny 50 g tioeteru chlorometylowo-n-dodecyłowego w temperaturze 50±1°C. Następnie mieszano roztwór jeszcze przez 1 godzinę. Roztwór podgrzano do 80±1°C i przez okres 1 godziny przepuszczano azot. Otrzymano mieszaninę poreakcyjną, która zawierała jako produkt mieszaninę n-dodecyloitiometylowych mono- oraz dwueterów gliceryny oraz tioacetal, aldehyd mrówkowy i kwas solny jako produkty uboczne. Mieszaninę tę zobojętniono za pomocą 0,1 n wodnego roztworu ługu sodowego, a następnie dodano 250 cm³ wody destylowanej i 200 cm³ heksanu. Po oddzieleniu warstwy organicznej warstwę wodną przepuszczono przez złożę kationitu, a następnie anionitu. W uzyskanym wodnym roztworze zawarty jest głównie n-dodecyloitiometylowy monoeter gliceryny. Roztwór ten wykazuje dobre właściwości zmniejszające napięcie powierzchniowe oraz średnie właściwości pianotwórcze i zwilżające. Przy stężeniu 1% wagowych w wodzie monoeter ten obniża napięcie powierzchniowe do 45 N/m · 10³. Niewielka domieszka dwutioeteru gliceryny zawarta w roztworze nie ma znaczenia dla właściwości powierzchniowo czynnych produktu.

Przykład V. 150 g wysuszonej sacharozy rozpuszczono w 450 cm³ N,N-dwumetyloformamidu. Do roztworu dodano bezwodnego węglanu sodu w ilości 25 g. W temperaturze 80±1°C przy silnym mieszaniu mechanicznym wkraplano przez 3 godziny 28 g tioeteru chlorometylowofenyłowego, a następnie mieszano jeszcze przez 2 godziny. Otrzymany produkt ekstrahowano trzykrotnie eterem naftowym po 50 cm³. Rozpuszczalnik N,N-dwumetyloformamid oddestylowano, a pozostałość rozpuszczono w 150 cm³ n-butanolu. Powstały roztwór ekstrahowano pięciokrotnie 5%-owym wodnym roztworem chlorku sodu po 80 cm³. Butanol oddestylowano, a pozostałość rozpuszczono w 120 cm³ acetonu. Sole nieorganiczne usunięto przez dekantację, a produkty przekrystalizowano z acetonu. Otrzymano 24 g produktu stanowiącego mieszaninę fenylowotiometylowych mono- i dwueterów sacharozy. Napięcie powierzchniowe wodnego roztworu zawierającego 0,1% wagowych tego produktu wynosiło 34 N/m · 10³. Zdolność zwilżania oznaczona według polskiej normy PN-65/C-04800 wynosiła 21 g/dm³.

Oznaczona według PN-66/C-04801 wysokość piany po 1 minucie wynosiła H₁ = 1,6 cm. Trwałość piany wyrażona jako stosunek wysokości piany po 10 minutach do wysokości piany po 1 minucie wynosiła 80%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środka powierzchniowo czynnego stanowiącego zasadniczo mieszaninę nowych związków o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza resztę alkilową lub aryłową, R₁ — resztę alkoholu wielowodorotlenowego mającego co najmniej trzy atomy węgla w łańcuchu oraz co najmniej dwie wolne grupy wodorotlenowe, a n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 6, **znamienny tym**, że alkohol wielowodorotlenowy zawierający co najmniej trzy wolne grupy wodorotlenowe poddaje się kondensacji z tioeterem chlorowcometylowym o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako tioeter stosuje się tioeter chlorowcometylowo-alkilowy, w którym R stanowi alkil zawierający od 8 do 22 atomów węgla.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się wobec substancji wiążących kwas.

4. Sposób wytwarzania środka powierzchniowo czynnego stanowiącego zasadniczo mieszaninę nowych związków o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza resztę alkilową lub aryłową, R₁ — resztę węglowodanową zawierającą co najmniej cztery atomy węgla oraz co najmniej dwie wolne grupy wodorotlenowe, a n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 6, **znamienny tym**, że węglowodan zawierający co najmniej cztery atomy węgla w łańcuchu oraz co najmniej trzy wolne grupy wodorotlenowe poddaje się kondensacji z tioeterem chlorowcometylowym o ogólnym wzorze 2, w którym R ma

7

wyżej podane znaczenie, a X oznacza atom chlorowca, przy czym kondensację prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika.

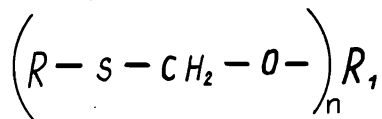
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako węglowodan stosuje się glukozę.

6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako węglowodan stosuje się sacharozę.

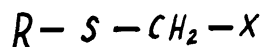
8

7. Sposób według zastrz. 4, albo 5, albo 6, **znamienny tym**, że jako tioeter stosuje się tioeter chlorowcometylowoalkilowy, w którym R stanowi alkil zawierający 8 do 22 atomów węgla.

5 8. Sposób według zastrz. 4, albo 5, albo 6, **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się wobec substancji wiążących kwas.



wzór 1



wzór 2