

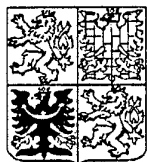
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

277 788

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **6472-90**

(22) Přihlášeno: 20. 12. 90

(40) Zveřejněno: 12. 08. 92 .

(47) Uděleno: 24. 02. 93

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 14. 04. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:

C 11 D 1/825

// (C 11 D 1/825, C 11 D 1:68,

C 11 D 1:72, C 11 D 1:74)

(73) Majitel patentu:

Bareš Milan prof. ing. DrSc., Praha, CZ;

Klecan Václav ing., Rakovník, CZ;

Šmidrkal Jan ing. CSc., Rakovník, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Bareš Milan prof. ing. DrSc., Praha, CZ;

Klecan Václav ing., Rakovník, CZ;

Šmidrkal Jan ing., Rakovník, CZ;

(54) Název vynálezu:

Odpěňovač a způsob jeho výroby

(57) Anotace:

Odpěňovač obsahuje 0,8 až 91 % molových acylglycerolů a 9 až 99,2 % molových acylpolyglykolů nebo/a polyglykolů. Vyrábí se z acylglycerolů nebo/a z acylglycerolů a glycerolu a polyglykolu nebo/a kopolymeru ethylenoxidu a propylenoxidu. Odpěňovač je vhodný pro cukrovarnický, drožďárenský, papírenský a další průmysl.

CZ 277 788 B6

Oblast techniky

Vynález se týká odpěňovače určeného pro cukrovarnický, droždářský, papírenský a další průmysl. Vynález se také týká způsobu výroby odpěňovače.

Dosavadní stav techniky

Jako odpěňovačů se v průmyslové praxi používá zejména minerálních olejů tj. vyšších alifatických uhlovodíků, popřípadě emulzí, například diacylethylendiaminů v minerálních olejích. Odpěňovače tohoto typu nejsou vhodné z ekologického hlediska protože minerální oleje jsou biologicky téměř úplně neodbouratelné. Také diacylethylendiaminy jsou sloučeniny se špatnou biologickou odbouratelností. Další velkou skupinu tvoří silikonové odpěňovače. Aby byly účinné je nutno je používat ve formě emulzí v neionických tenzidech. Kromě toho, že jsou špatně biologicky odbouratelné, usazují se obvykle na stěnách výrobního zařízení. Jedním z téměř ideálních odpěňovačů jsou sodné soli vyšších alifatických karboxylových kyselin, například natriumbehenát, které se používají k regulaci pěny pracích prostředků, určených pro automatické pračky. Pro své specifické vlastnosti se však nehodí pro použití ve výše zmíněných průmyslových odvětvích. Dále se zejména v poslední době používají odpěňovače na bázi oxyethylenovaných a oxypropylenovaných alifatických karboxylových kyselin. Odpěňovače těchto typů jsou dobře biologicky odbouratelné, těžko je však možno dosáhnout u nich optimálního složení, protože při oxyalkylaci karboxylových kyselin vznikají kromě žádaných monoesterů, které jsou účinné, i diestery jejichž odpěňovací účinnost je minimální. Kromě toho k jejich výrobě je třeba komplikovaného oxyalkylenačního zařízení.

Podstata vynálezu

Shora uvedené problémy řeší odpěňovač, jehož podstatou je, že obsahuje 0,8 až 91 % molových acylglycerolů obecného vzorce I,



ve kterém R^1 , R^2 , R^3 jsou shodné a znamenají acyl o počtu uhlíkových atomů 8 až 24 nebo/a jsou různé a znamenají atom vodíku nebo shora uvedený acyl a 9 až 99,2 % molových acylpolyglykolů obecného vzorce II,



ve kterém R^4 , R^5 jsou shodné a znamenají acyl o počtu uhlíkových atomů 8 až 24 nebo jsou různé a znamenají shora uvedený acyl nebo atom vodíku nebo/a polyglykolů obecného vzorce II, ve kterém R^4 a R^5 jsou shodné a znamenají atom vodíku, přičemž X značí skupinu obecného vzorce III,



ve kterém R^6 znamená atom vodíku nebo methylskupinu a n je přirozené číslo z intervalu 1 až 120 nebo/a X značí analogický zbytek kopolymeru ethylenoxidu a propylenoxidu o průměrné relativní molekulové hmot. 120 až 7 000, s obsahem ethylenoxidu 0,6 až 80 % hmot.

Podstatou vynálezu je také způsob výroby předchozího odpěňovače, jehož podstatou je, že 1 mol acylglycerolů obecného vzorce I, ve kterém má R^1 , R^2 a R^3 shora uvedený význam nebo 1 mol acylglycerolů obecného vzorce I, ve kterém má R^1 , R^2 a R^3 shora uvedený význam a 0,1 až 6 mol glycerolu, působí při teplotě 20 až 24 °C na 0,1 až 120 mol polyglykolu obecného vzorce IV,



ve kterém má R^6 a n shora uvedený význam nebo/a kopolymeru ethylenoxidu a propylenoxidu o průměrné molekulové hmot. 120 až 7 000, obsahem ethylenoxidu 0,6 až 80 % hmot.

Výhodou odpěňovače podle vynálezu je vysoká účinnost a úplná biologická odbouratelnost. Výhodou je také jednoduchý způsob výroby, pomocí zvoleného poměru hydrofilní a hydrofobní složky je možno přesně nastavit hodnotu HLB.

Výchozí složky pro výrobu odpěňovače podle vynálezu jsou snadno dostupné, jsou to komerční triacylglyceroly, diacylglyceroly, monoacylglyceroly a glycerol. Dále jsou to mono- a polyethylen glykoly, mono- a polypropylen glykoly, popřípadě je možno použít jako výchozí složku kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu, a to jak blokové, tak statistické. Jako katalyzátory pro reakci jsou vhodné alkalické kovy, jejich alkoxidy, oxidy, peroxidy, hydroxidy, uhličitany a další sloučeniny, popřípadě je možno použít kovy žíravých zemin a jejich sloučeniny a některé další látky. Technologické zařízení pro výrobu je jednoduché, je to duplikovaný reaktor opatřený míchadlem. Pokud je pro některý technický účel třeba odpěňovač, kde jedním z požadavků je jeho barva (tzn. téměř bezbarvý) je možno vést reakci v atmosféře dusíku, argonu nebo oxidu uhličitého.

Odpěňovače podle vynálezu je možno aplikovat buď jako takové, nebo jako roztoky (například v propylen glykolu, polyethylen glykolu nebo alifatické karboxylové kyselině), v případně v emulzní formě, podle typu použití. Odpěňovače podle vynálezu jsou vhodné pro cukrovarnický, droždářský, papírenský a další průmysl.

Odpěňovače a způsob jejich výroby podle vynálezu jsou blíže objasněny v následujících příkladech provedení, které však nijak neomezuji rozsah vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Do 2 000 l duplikovaného reaktoru opatřeného kotvovým míchadlem bylo napuštěno 900 (1 kmol) kg řepkového oleje (rafinovaného, č.k. $0,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$), 46 kg (0,5 kmol) glycerolu a 418 kg (5,5 kmol) propylenglykolu. Reakční směs byla za míchání zahřáta na 80°C , přidáno 4,8 kg hydroxidu sodného, dále zahříváno na 140°C a při této teplotě zahříváno po 6 hodin. Po ochlazení byla získána slabě nažloutlá kapalina obsahující 6 % molových acylglycerolu a 79 % molových acylpolyglykolů a polyglykolů. Tento produkt, který je vhodný jako odpěňovač pro použití v papírenském průmyslu, je 1,2 x účinnější než současné komerční odpěňovače. Odpěňovací schopnost je vztažena na množství komerčního odpěňovače, které je nutno dávkovat při technologickém procesu. V tomto případě (tj. příkl. 1) to znamená že místo 1 kg komerčního odpěňovače stačí 0,83 kg odpěňovače podle vynálezu. Provozní údaje jsou uvedeny proto, protože laboratorní výsledky v některých případech nekorelují s provozními údaji. Stejně vyjádření je použito i v následujících příkladech.

Příklad 2

Do 1 600 l duplikovaného reaktoru opatřeného kotvovým míchadlem bylo napuštěno 680 kg (1 kmol) kokosového oleje (rafinovaného č.k. $0,6 \text{ mg KOH.g}^{-1}$), potom bylo přidáno 600 kg (1 kmol) blokového kopolymeru propylenoxidu a ethylenoxidu (průměrná relativní molekulová hmotnost, zkratka M.h. je 600, 40 % ethylenoxidu). Směs byla ohřáta na 80°C , míchána 1 hodinu. Po ochlazení byla získána téměř bezbarvá kapalina obsahující 50 % molových triacylglycerolu a 50 % molových polyglykolů. Produkt je vhodný pro použití v droždářenském průmyslu, je 2x účinnější než současně užívané komerční odpěňovače.

Příklad 3

Do 4 000 l duplikovaného reaktoru opatřen kotvovým míchadlem bylo nasypáno 716 kg (2 kmol) monostearoylglycerolu, napuštěno 50 kg (0,167 kmol) polyethylenglykolu (M.h. 300) a 600 kg (1 kmol) polypropylenglykolu (M.h. 600) a přidáno 12 kg uhličitanu draselného. Reakční směs byla ohřáta na 120°C po 12 hodin, potom vypnuto topení a přidáno 1 370 kg (18 kmol) propylenglykolu. Po ochlazení byla získána slabě nažloutlá viskózní kapalina obsahující 4 % molových acylglycerolů a 93 % molových acylpolyglykolů a polyglykolů. Produkt vhodný pro použití v cukrovarnickém průmyslu, je 8x účinnější než současně používané komerční odpěňovače.

Příklad 4

Do 4 000 l duplikovaného reaktoru opatřeného excentrickým turbinovým míchadlem bylo napuštěno 900 kg (1 kmol) parciálně hydrogenovaného řepkového oleje, 179 kg (0,3 kmol) palmojadrového oleje, potom bylo přidáno 600 kg (0,2 kmol) blokového kopolymeru propylenoxidu a ethylenoxidu (M.h. 3 000, 20 % ethylenoxidu) 600 kg (0,6 kmol) polypropylenglykolu (M.h. 1 000), 100 kg (0,025 kmol) polypropylenglykolu (M.h. 4 000). Reakční směs byla zahřáta na 80 °C, přidáno 8 kg uhličitanu draselného a 1 kg methoxidu sodného. Reakční směs byla zahřáta za míchání na 160 °C, míchána 2 hodiny a ochlazená a zředěna směsí 200 kg (0,67 kmol) polyethylenglykolu (M.h. 300), 200 kg (2,6 kmol) propylenglykolu a 200 kg (0,7 kmol) řepkových mastných kyselin. Po ochlazení byla získána nažloutlá kapalina obsahující 21 % molových acylglycerolů a 68 % molových acylpolyglykolů a polyglykolů. Zbytek, tj. 11 % molových tvoří řepkové mastné kyseliny. Produkt je vhodný pro použití v cukrovarnickém průmyslu, je 9x účinnější než běžně užívané komerční odpěňovače.

Příklad 5

Do 80 l duplikovaného reaktoru opatřeného kotvovým míchadlem bylo vloženo 4,0 kg (11,8 mol) behenoylglycerolu, přidáno 45,6 kg (600 mol) propylenglykolu a 4 kg (1 mol) polypropylenglykolu (M.h. 4 000) evakuováno a vypláchnuto dusíkem, ohřáto na 40 °C a přidáno opatrně po částech 50 g kovového sodíku. Potom byla zahřívána reakční směs od dusíkovou atmosféru na 120 °C po 24 h. Po ochlazení byla získána téměř bezbarvá kapalina obsahující 1 % molové acylglycerolů a 94 % molových acylpolyglykolů a polyglykolů. Produkt je vhodný pro použití v laboratorních fermentorech, poloprovozních a provozních fermentorech pro výrobu antibiotik, který je 1,3 x účinnější než běžně užívané odpěňovače. Jeho další výhodou je, že je stejně jako odpěňovače popsané v předchozích případech nejedovatý, takže nepůsobí negativně na mikroorganismy a tedy i na bioprocessy. Odpěňovač je možno sterilovat při teplotě 140 °C.

Poznámka: Blokové kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu jsou ve své chemické podstatě polyglykoly. Proto jsou v údajích o složení takto specifikovány. V případech, kdy součet složek je menší než 100 %, tvoří zbytek do 100 % sůl mastné kyseliny, vzniklá reakcí alkalického katalyzátoru a acylglycerolu, popřípadě ještě glycerol, vzniklý z acylglycerolu.

Průmyslová využitelnost

Odpěňovač podle vynálezu je vhodný zejména pro svou účinnost a dobrou biologickou odbouratelnost pro aplikaci v cukrovarnickém, papírenském a droždářském průmyslu, kde nahradí dosud používané minerální oleje, které jsou biologicky téměř úplně neodbouratelné.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Odpěňovač, vyznačující se tím, že obsahuje 0,8 až 91 % molových acylglycerolů obecného vzorce I,



ve kterém R^1 , R^2 , R^3 jsou shodné a znamenají acyl o počtu uhlíkových atomů 8 až 24 nebo/a jsou různé a znamenají atom vodíku nebo shora uvedený acyl a 9 až 99,2 % molových acylpolyglykolů obecného vzorce II,



ve kterém R^4 , R^5 jsou shodné a znamenají acyl o počtu uhlíkových atomů 8 až 24 nebo jsou různé a znamenají výše uvedený acyl nebo atom vodíku nebo/a polyglykolů obecného vzorce II, ve kterém R^4 a R^5 jsou shodné a znamenají atom vodíku, přičemž X značí skupinu obecného vzorce III,



ve kterém R^6 znamená atom vodíku nebo methylskupinu a n je přirozené číslo z intervalu 1 až 120 nebo/a X značí analogický zbytek kopolymeru ethylenoxidu a propylenoxidu o průměrné relativní molekulové hmotnosti 120 až 7 000, s obsahem ethylenoxidu 0,6 až 80 % hmot.

2. Způsob výroby odpěňovače podle bodu 1, vyznačující se tím, že 1 mol acylglycerolů obecného vzorce I, ve kterém má R^1 , R^2 a R^3 uvedený význam nebo 1 mol acylglycerolů obecného vzorce I, ve kterém má R^1 , R^2 a R^3 uvedený význam a 0,1 až 6 mol glycerolu, působí při teplotě 20 až 240 °C na 0,1 až 120 mol polyglykolu obecného vzorce IV,



ve kterém má R^6 a n shora uvedený význam nebo/a kopolymeru ethylenoxidu a propylenoxidu o průměrné molekulové hmot. 120 až 7 000, obsahem ethylenoxidu 0,6 až 80 % hmot.

Konec dokumentu
