



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251203

(11) B₁

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 02 81
(21) PV 772-81
(89) 1041560, SU

(51) Int. Cl.

C 08 L 91/06,
B 01 F 17/38

(40) Zveřejněno 18 09 86
(45) Vydáno 25.04.88

(75)
Autor vynálezu

BELKEVIČ PETR ILLARIONOVIČ, KOLEDA IGOR VITALJEVIČ,
KROT ANNA JOSIFOVNA, PROCHOROV GEORGIJ MICHAJLOVIČ, MINSK,
ALEXANDROV GENNADIJ ARSENJEVIČ, BALAKIREV IVAN ALEXEJEVIČ,
KORNĚV VALERIJ MICHAJLOVIČ, DOLGOPRUDNYJ, VERENIČ EVA MATVEJEVNA, MOGILEV,
DUBEL VALENTIN IVANOVIČ, TIMOFJEJEV PETR SEMJONOVIČ, MOSKVA,
KOLEDA VĚRA VLADIMIROVNA, MINSK (SU)

(54)

Hydroxyetylovaný rašelinový nebo hnědouhelný vosk
a způsob jeho výroby

Řešení se týká hydroxyetylovaného vosku použitelného jako emulgátoru a způsobu jeho získávání.
Cílem je vypracování emulgátoru se zvýšenou emulgační schopností a rozšíření surovinové základny.
Jako nový efektivní emulgátor se předpokládá hydroxyetylovaný rašelinový nebo hnědouhelný vosk se stupněm hydroetylování 3,8 až 92 hmot. %, teplotou skápnutí 48 až 108 °C, číslem kyselosti max. 13 mg KOH/g. Způsob získávání tohoto emulgátoru spočívá v hydroetylování rašelinového nebo hnědouhelného vosku v atmosféře inertního plynu za přítomnosti hydroxidu alkalického kovu při teplotě 130 až 215 °C a tlaku 0,05 až 0,2 MPa při hmotovém poměru vosk : etylenoxid : hydroxid alkalického kovu - 100 : 6,6 až 1468,0 : 0,5 až 1,5.

Заявлено: 27.03.79

Заявка: № 2744401/23-04

МКИ² С 11 В 11/00, В 01 F 17/34

Авторы: П.И.Белькевич, И.В.Коледа, А.И.Крот, Г.М.Прохоров, Г.А.Александров,
И.А.Балакирев, В.М.Корнев, Е.М.Веренич, В.И.Дубель, П.С.Тимофеев,
В.В.Коледа

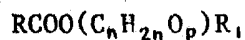
Заявитель: Институт торфа Академии наук Белорусской ССР

Название изобретения: ОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ ТОРФЯНОЙ ИЛИ БУРОУГОЛЬНЫЙ ВОСК В КАЧЕСТВЕ ЭМУЛЬГАТОРА И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Изобретение относится к новому химическому веществу и способу его получения. Оксиэтилированный воск предназначен для использования в качестве эмульгатора в текстильной, бумажной и других отраслях промышленности.

Данное соединение, его свойства и способ получения в литературе не описаны.

Известен эмульгатор [1], представляющий собой 0,5-50%-ный водный и/или гликолевый раствор соединения общей формулы



где R - алкил или алкенил $\text{C}_{15}-\text{C}_{23}$,

R_1 - алкил, циклоалкил или арил C_1-C_6 ,

$n = 2$ или 2 и 3, в случае, если $n = 2$ и 3, то число пропиленгликолевых групп составляет не более 40% от числа этиленгликолевых групп,

$p = 15-35$.

Недостатком известного эмульгатора является низкая степень диспергирования частиц воска в водных эмульсиях.

Ближайшим по технической сущности и достигаемому результату является эмульгатор, состоящий из смеси полиоксиэтиленгликолевых эфиров высших жирных спиртов, полученных на основе оксиэтилированных спиртов кашалотового жира [2]. Известный состав является хорошим антистатиком. Применяется в текстильной промышленности в качестве эмульгатора жиров, масел и монтан-воска, при приготовлении парафиновых эмульсий. К недостаткам этого эмульгатора относится то, что

при приготовлении восковых эмульсий он не обеспечивает достаточной степени диспергирования частиц восков в водных эмульсиях, а также острая дефицитность исходного сырья для его получения.

Модифицированные воска, полученные известными способами: окислением предварительно обессмоленного торфяного воска бихроматом калия в сернокислой среде при температуре 75-110°C с интенсивным перемешиванием в течение 6 часов до исчезновения в растворе шестивалентного хрома с последующей промывкой серной кислотой [3] или этерификацией восковых кислот глицерина, в котором в качестве исходного сырья используют торфяной рафинированный воск и процесс ведут в токе азота при температуре 120-140°C в присутствии минеральной кислоты, серной кислоты [4], эмульгирующей способностью практически не обладают.

Известен способ получения неионогенных поверхностно-активных веществ из многоатомных спиртов путем обработки окисью этилена в присутствии щелочного катализатора [5].

Однако указанным способом оксигетилированный торфяной или буроугольный воск не получали.

Целью настоящего изобретения является расширение ассортимента эмульгаторов для приготовления восковых эмульсий и расширение сырьевой базы.

Указанная цель достигается тем, что предлагается оксигетилированный торфяной или буроугольный воск со степенью оксигетилирования от 3,8 до 92 масс.%, температурой каплепадения 48-108°C, кислотным числом не более 13 мг КОН/г.

Поставленная цель достигается также способом получения оксигетилированного воска, который получают путем оксигетилирования торфяного или буроугольного воска в атмосфере инертного газа в присутствии гидроокиси щелочного металла при температуре 130-215°C и давлении 0,5-2 атм, при массовом соотношении воск:окись этилена:гидроокись щелочного металла - 100:6,6-1468,0:0,5-1,5. С выходом 96-98% на взятое количество воска и окиси этилена получают оксигетилированный воск, способный давать эмульсии без дополнительного введения эмульгаторов.

Используемый в качестве исходного сырья торфяной или буроугольный воск представляет собой сложную по составу смесь веществ разных классов, таких, как высшие жирные кислоты, высшие спирты, сложные эфиры указанных кислот и спиртов, углеводороды и другие соединения. Свойства торфяного и буроугольного восков зависят от их происхождения и методов получения. В настоящее время наиболее широко распространенными, получаемыми в промышленном масштабе (методом экстракции органическими растворителями, преимущественно бензином или бензолом), являются торфяной и буроугольный воска, которые характеризуются следующими основными показателями: температура каплепадения 50-110°C, кислотное число 20-100 мг КОН/г, число омыления 60-180 мг КОН/г.

Пример 1

Автоклав продувают азотом, загружают 100 г сырого торфяного воска и 1,0 г гидроокиси калия (катализатор). Автоклав нагревают до 130°C и в расплав воска постепенно, порциями вводят 437,7 г (9,94 г-моль) окиси этилена, которая вступает в реакцию в течение 120 мин. Процесс проводят при давлении около 2 атм и температуре 130-200°C; так как реакция азототермическая, происходит разогрев автоклава до 200°C (автоклав не охлаждается). Ниже 130°C процесс идет очень медленно. Получают 530,0 г оксигетилированного воска (98,6%). ОЗ (содержание оксигетильных групп в масс.%) равно 79,1. Температура каплепадения 53,0°C. Кислотное число равно 0. Найдено, %: С 58,50; Н - 9,04; О (по разности) - 32,46.

Условия проведения опытов для остальных примеров и характеристики полученных продуктов приведены в таблице 1 и 2.

Водные восковые эмульсии (15%) готовят следующим образом. Воск, перезин, стеарин, эмульгатор [2] или испытуемый оксигетилированный воск сплавляют. Рас-

плав при 110°C вливают в воду с температурой 100°C при интенсивном перемешивании. Устойчивой в течение указанного в таблице 3 времени считали эмульсию, процент расслоения которой не превышал единицы.

Диспергирующую способность определяли следующим образом. На фильтровальную бумагу наносилась капля испытываемой эмульсии. На фильтровальной бумаге образовывалось три зоны: центральная зона (темное пятно), образованная наиболее крупными слабодиспергированными частицами; зона диффузии, образованная более мелкими частицами, диффундирующими некоторое время вместе с водой; зона, образованная чистым растворителем. Отношение диаметра (D) зоны диффузии к диаметру (d) центральной зоны для восковых эмульсий принимали за диспергирующую способность.

Характеристики эмульсии представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 1

Условия проведения опытов

№ п/п	Количество торфяного воска, г	Количество сырого угольного воска, г	Количество оксида эти- лена, г (г-моль)	Темпера- тура, °C	Давление, атм	Время, мин	ОЗ ⁺	Выход, г	Выход, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	100,0	-	437,7(9,94)	130-200	0,5-2,0	120	79,1	530,0	98,6
2.	100,0	-	6,6(0,15)	130-165	0,5-2,0	20	6,1	105,2	98,7
3.	100,0	-	1468,0(33,3)	130-210	0,5-2,0	280	92,0	1527,0	97,4
4.	-	100,0	6,6(0,15)	150-180	0,5-2,0	25	5,8	102,8	96,4
5.	-	100,0	631,30(14,33)	150-215	0,5-2,0	160	84,5	716,0	97,9
6.	-	100,0	1468,0(33,3)	150-215	0,5-2,0	300	91,8	1522,0	97,0
7.	100,0	-	4,4(0,1)	130-170	0,5-2,0	15	3,8	100,3	96,1
8.	-	100,0	1541,75(33,0)	150-220	0,5-2,0	320	92,0	1602,35	97,6

ОЗ⁺ - содержание оксидируемых групп в процентах

Примечание: гидроокись калия (катализатор) во всех проведенных опытах брали в количестве 1 г.

Т а б л и ц а 2

Характеристика полученных продуктов

№ п/п	ОЗ	Кислотное число, мг КОН/г	Температура каплепаде- ния, °С	Элементный анализ, %		
				С	Н	О (по раз- ности)
1	2	3	4	5	6	7
1.	79,1	0	53,0	58,50	9,04	32,46
2.	6,1	12,4	75,0	75,0	11,4	13,6
3.	92,0	0	48,2	56,20	9,36	34,44
4.	5,8	6,2	78,1	78,20	9,80	12,0
5.	84,2	0	98,7	58,10	9,40	32,50
6.	91,8	0	104,2	56,40	9,14	34,48
7.	3,8	8,7	75,0	79,3	12,8	7,90
8.	92,0	0	108,1	55,80	9,30	34,90

Т а б л и ц а 3

№ п/п	Состав, %	Устойчи- вость, час	Диспергиру- ющая спо- собность, (D/d)
1	2	3	4
1. Воск буроугольный	- 50		
церезин	- 29	48	1,5
эмульгатор [2]	- 14		
стеарин	- 7		
2. Оксигетилированный торфяной воск (пример 2)	- 50		
церезин	- 21,5	60	1,8
воск буроугольный	- 21,5		
стеарин	- 7		

Продолжение табл.3

№ п/п	Состав, %	Устойчи- вость, час	Диспергиру- ющая спо- собность, (D/d)
1	2	3	4

3. Оксигетилированный

буроугольный воск (пример 5)	- 50		
церезин	- 21,5	70	2,0
воск буроугольный	- 21,5		
стеарин	- 7		

4. Оксигетилированный

буроугольный воск (пример 6)	- 50		
церезин	- 21,5	96	2,3
воск буроугольный	- 21,5		
стеарин	- 7		

Как видно из данных таблицы, эмульсии на основе оксигетилированных восков более устойчивы, обладают лучшей диспергирующей способностью, так как они более мелкодисперсны.

В таблицы 4 и 5 сведены результаты оценки степени дисперсности эмульсий, приготовленных с использованием в качестве эмульгатора препарата [2] и оксигетилированного воска.

Из таблиц 4 и 5 видно, что диаметр максимального количества частиц для эмульсии с эмульгатором [2] составляет 5-7 мкм (29,31%), а для эмульсии оксигетилированного воска - 3-5 мкм (26,73%); для эмульсии с эмульгатором [2] количество частиц с размером до 11 мкм составляет 82,74%, а для эмульсии оксигетилированного воска - 86,97%. Из приведенных данных следует, что эмульсия оксигетилированного воска имеет более мелкодисперсную и более однородную структуру, а это значит, что она более устойчива.

Соопоставлялась поверхностная активность эмульгатора [2] и оксигетилированного воска (образец № 4). Методом Рабиндера определяли поверхностное натяжение растворов эмульгатора [2] и оксигетилированного воска. Из графика зависимости изменения поверхностного натяжения ($\Delta\sigma$) от логарифма концентрации ($\lg C$) определяли критическую концентрацию мицеллообразования, которая оставила для вышеуказанных эмульгаторов 0,50 и 0,39% соответственно.

Из приведенных примеров видно, что торфяные и буроугольные воска являются довольно лабильными системами, подверженными оксигетилированию в достаточно мягких условиях. Высокий выход конечных продуктов (103-1527% на взятый воск

или 96-98% на взятые воск и окись этилена), достигаемый в реакции оксиэтилирования, делает этот способ приемлемым для технологического осуществления в промышленности.

Т а б л и ц а 4

Восковая эмульсия с эмульгатором [2]

Размер частиц, мкм	Количество частиц	Содержание частиц данного размера, %
1	2	3
2-5	85	14,55
5-7	170	29,31
7-9	130	22,41
9-11	95	16,37
11-13	68	11,72
13-15	32	5,51
Всего:	580	99,97

Т а б л и ц а 5

Восковая эмульсия оксиэтилированного воска (пример 4)

1	2	3
1-3	36	6,41
3-5	150	26,73
5-7	120	21,39
7-9	103	18,36
9-11	79	14,08
11-13	51	9,09
13-15	22	3,92
Всего:	561	99,98

В зависимости от содержания оксиэтильных групп получают продукты, обладающие различной эмульгирующей способностью. Продукты с $OE=6-50$ образуют устойчивые водные эмульсии в присутствии высших жирных кислот (например, стеариновой кислоты); с $OE > 50$ образуют водные эмульсии как в присутствии углеводородных наполнителей, масел, так и в их отсутствии. В том случае, если на 100 г воска берут окиси этилена меньше 6,6 г (0,15 г-моль) (пример 7), получают продукты, не обладающие эмульгирующей способностью; в случае, если на 100 г воска берут окиси этилена больше 1468,0 г (33,3 г-моль), эмульгирующая способность полученных продуктов не возрастает (пример 8).

Строение оксиэтилированных восков доказано элементным анализом и ИК-спектроскопией.

В ИК-спектрах оксиэтилированных восков в отличие от исходных сырых восков появляются широкие полосы в области $1120-1140 \text{ см}^{-1}$ и 3460 см^{-1} , характерные для гидроксильных групп, с исчезновением при этом полос $1710-1720 \text{ см}^{-1}$, соответствующих карбоксильным группам, при незначительном уменьшении интенсивности полос 1740 см^{-1} , характерных для карбонильных групп сложных эфиров.

Оксиэтилированные торфяной и буроугольный воска могут найти широкое применение как эмульгаторы для получения водных эмульсий, эмульсий в системе масло/вода с использованием в различных областях народного хозяйства.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Оксиэтилированный торфяной или буроугольный воск со степенью оксиэтилирования от 3,8 до 92 масс.%, температурой каплепадения 48-108°C, кислотным числом не более 13 мг КОН/г.

2. Способ получения оксиэтилированного торфяного или буроугольного воска по п.1, отличающийся тем, что торфяной или буроугольный воск подвергают оксиэтилированию в атмосфере инертного газа в присутствии гидроокиси щелочного металла при температуре 130-215°C и давлении 0,5-2 атм, при массовом соотношении воск-окись этилена:гидроокись щелочного металла - 100:6,6-1468,0:0,5-1,5.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Патент СССР № 518112, кл. В 01 F 17/34, 1972.

2. ГОСТ 10740-76, М., Издательство стандартов, 1976.

3. Авторское свидетельство СССР № 251589, кл. С 10 F 9/00, 1967.

4. Авторское свидетельство СССР № 510503, кл. С 11 C 3/02, 1973.

5. Патент США № 2450079, кл. 260-234, 1948.

А Н Н О Т А Ц И Я

Изобретение относится к эмульгатору и способу его получения.

Цель изобретения - разработка эмульгатора с повышенной эмульгирующей способностью и расширение сырьевой базы.

В качестве нового эффективного эмульгатора предлагается оксиэтилированный торфяной или буроугольный воск со степенью оксиэтилирования 3,8-92 масс.%, температурой каплепадения 48-108°C, кислотным числом не более 13 мг КОН/г. Способ получения этого эмульгатора заключается в оксиэтилировании торфяного или буроугольного воска в атмосфере инертного газа в присутствии гидроокиси щелочного металла при температуре 130-215°C и давлении 0,5-2 атм, при массовом соотношении воск:окись этилена: гидроокись щелочного металла - 100:6,6:1468,0:0,5-1,5.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной Государственным Комитетом СССР по делам изобретений и открытий.

1 чертеж

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Hydroxyetylovaný rašelinový nebo hnědouhelný vosk se stupněm hydroxyetylenování od 3,8 do 92 hmot %, teplotou skápnutí 48 až 109 °C, číslem kyselosti max. 13 mg KOH/g.
2. Způsob získávání hydroxyetylenovaného rašelinového nebo hnědouhelného vosku podle bodu 1. Vyznačující se tím, že rašelinový nebo hnědouhelný vosk se podrobuje hydroxyetylování v atmosféře inertního plynu za přítomnosti hydroxydu alkalického kovu při teplotě 130 až 215 °C a tlaku 0,05 až 0,2 MPa při hmotovém poměru vosk-etylenoxid : hydroxid alkalického kovu - 100 : 6, 6 až 1468,0 : 0,5 až 1,5.

