



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

261831
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 11 D 1/66

(22) Prihlášené 16. 04. 87
(21) (PV 2698-87.1)

(40) Zverejnené 15. 07. 88

(45) Vydané 15. 05. 89

{75}

Autor vynálezu

HODUL PAVOL doc. ing. CSc., ANTOŠ KAMIL prof. ing. CSc.,
MARKUŠOVSKÁ ELENA doc. ing. CSc., BLAŽEJ ANTON akademik prof.
DrSc., EBRINGEROVÁ ANNA ing. CSc., KOMAN VÁCLAV doc. ing. DrSc.,
RENDOŠ FRANTIŠEK prof. ing. CSc., BRATISLAVA, HAYDEN VIKTOR ing.,
KEŽMAROK

(54) Polymérne tenzidy a spôsob ich prípravy

1

Riešenie sa týka polymérnych tenzidov tvorených hemicelulózou alkylovanou alkylovými skupinami s počtom atómov uhlíka 10 až 18 pri stupni alkylácie 0,1 až 1,0. Polymérne tenzidy podľa riešenia sa pripravujú tak, že sa na hemicelulózu v množstve 10 až 15 dielov hmotnostných pôsobí alkylbromidom s 8 až 18 atómami uhlíka v alkylskupine v množstve 2,49 až 45 dielov hmotnostných v prítomnosti 3,3 až 4,54 dielov hmotnostných hydroxidu sodného v dimethylformamide.

2

Vynález sa týka polymérnych tenzidov a spôsobu ich prípravy.

Polymérne tenzidy nadobúdajú stále väčší význam. Široké aplikačné spektrum majú napríklad blokové kopolyméry etylénoxidu s propylénoxidom (Blažej a kol. Tenzidy, Alfa 1977, s. 85 a 92), majú vysokú emulgačnú schopnosť (Katalóg výrobkov chemických závodov W. Piecka, Nováky, 1977, s. 96 — Slovanik M 640). Z ďalších látok možno uviesť kopolyméry metakrylátu a akrylamidu (USA pat. 4 089 987). Hydroxyetylované akrylové kopolyméry ako vhodné emulgačné prostriedky popisujú autori Galinka J., Hase B.: Fette, Seifen Anstrichmittel 78 (1980) s. 362.

Nevýhodou tenzidov uvedených typov je ich čiste syntetický charakter a s tým súvisiace nevhodnosť, napríklad pre potravinárske účely, ako aj veľmi nízka biologická odstrániteľnosť v odpadových vodách.

Vysokú emulgačnú účinnosť majú niektoré polymérne tenzidy na báze polysacharidov a to alkylderiváty hydroxyetylcelulózy (AO č. 214 392) a alkylderiváty hydroxyetylškrobu (AO č. 214 393).

Nevýhodou uvedených derivátov je fakt, že sacharidická zložka sa musí najskôr oxyetylovať do takého stupňa, aby sa zaistila rozpustnosť vo vode, ako i to, že východiskové látky sa v tuzemsku nevyrábajú vo vhodnej kvalite.

Túto nevýhodu odstraňujú polymérne tenzidy podľa vynálezu, ktorých podstata spočíva v tom, že sú tvorené hemicelulózou alkylouvanou alkyllovými skupinami s počtom atómov uhlíka 10 až 18 so stupňom alkylácie 0,1 až 1,0.

Podstata spôsobu ich prípravy spočíva v tom, že sa na hemicelulózu v množstve 10 až 15 dielov hmotnostných pôsobí alkylbromidom s 8 až 18 atómami uhlíka v alkylskupine v množstve 2,49 až 45 dielov hmotnostných v prítomnosti 3,3 až 4,54 dielov hmotnostných hydroxidu sodného v dimetylformamide. Hemicelulózy sú polysacharidy nachádzajúce sa v značnom množstve v drevinách a jednoročných rastlinách. Izolujú sa väčšinou alkalickou extrakciou. Sú prevažne rozpustné vo vode. Zvlášť výhodným zdrojom sú dialyzačné lúhy pri výrobe viskózneho vlákna, kde predstavujú nežiadúci odpad, ktorý zafažuje odpadové vody. Hemicelulózy môžu byť rôzneho zloženia v zá-

vislosti od zdroja: glukurónoxylány, glukumanány (listnáče), arabinoxylány (ihličnany, kukuričné oklasy).

Príklad 1

Ako východisková látka sa použil xylán izolovaný z kukových pilín s priemerným polymerizačným stupňom 110.

10 g xylánu sa rozpustí v 600 ml bezvodého dimetylformamidu v trojhrdlej banke opatrenej spätným chladičom, prikvapkávacím lievikom a miešadlom. K roztoku xylánu v dimetylformamide sa pridá 3,3 g NaOH rozotretého na prášok pod suchým benzénom v trecej miske. Zmes sa mieša na vriacom vodnom kúpeli až do rozpustenia xylánu. Potom sa z prikvapkávacieho lievika postupne pripustí 24,9 g dodecylbromidu, pričom sa udržiava teplota 90 až 95 °C. Reakcia prebieha za zahrievania a miešania 12 hodín. Roztok sa potom zahustí vakuovou destiláciou na objem 100 ml. Tento sa pretrepe 3 × 30 mililitrami petroléteru na odstránenie nezreagovaného dodecylbromidu. Zahustený roztok sa potom podrobí dialýze na odstránenie solí. Zriedi sa na 1 000 ml destilovanou vodou. Bromid sodný sa odstráni dialýzou. Po dialýze sa roztok vakuovo zahustí pri teplote 50 až 60 °C. Po vysušení sa získka 12,6 g dodecylderivátu xylánu vo forme svetložltej látky. Zo závislosti povrchového napätia od koncentrácie sa určila minimálna hodnota povrchového napätia $\gamma_{\min} = 31,3 \text{ mNm}^{-1}$ a kritická micelová koncentrácia $2,25 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Postup stanovenia emulgačnej účinnosti

Emulzie sa pripravili tak, že sa 1 g emulgátora rozpustil v 89 ml destilovanej vody a do tohto roztoku sa pridalo v mixéri za miešania na prvom rýchlostnom stupni 10 mililitrov príslušného oleja. Po vliatí oleja sa miešalo ešte jednu minútu. Emulzia sa vliala do 100 ml odmerného valca a v určitých časových intervaloch sa sledoval objem oddelených vrstiev: olejovej (x) a krémovej (y), označené v tabuľkách ako x/y.

Ako oleje sa použili repkový a slnečnicový olej (výrobky Palmy, n. p. Bratislava). Výsledky sú uvedené v tab. 1. Účinnosť sa porovnávala s monoglyceridom vyššej mastnej kyseliny (Emulgátor C).

T a b u l k a

Emulgačná účinnosť alkylidervátu xylánu R-5 v porovnaní s emulgátorom C pri emulgovaní repkového a slnečnicového oleja

Emulgátor	Olej	Množstvo oddelenej vrstvy olej/krém po čase (min)								24 h
		5	10	30	60	90	120	150	180	
Alkylxylán	Repkový	0/0	0/0	0/0,5	0/0,5	0/0,8	0/1	0/1	0/1,2	0/7
Emulgátor C		0/35	0/25	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
Alkylxylán	Slnečnicový	0/0	0/0	0/0,5	0/0,8	0/1	0/1	0/1	0/1,2	0/7
Emulgátor C		0/44	0/34	0/28	0/27	0/25	0/23	0/21	0/21	0/20

Príklad 2

Arabinoxylán izolovaný z kukuričných o-
klaskov má nasledovné charakteristiky: ob-
sah pentóz: xylóza + arabinóza 92 %. Mó-
lový pomer xylózy: arabinóza 10 : 1,2, prie-
merný polymerizačný stupeň 206. Rozpusť-
nosť vo vode 90 %.

15 g arabinoxylánu sa rozpustí v 450 ml
bezvodého dimetylformamidu v trojhrdlej
banke opatrenej chladičom, prikvapkávacím
lievikom a spätným chladičom s chlórkalci-
ovým uzáverom. Zmes sa mieša na vriacom
vodnom kúpeli, kým sa arabinóza nerozpus-

tí. Potom sa pridá po častiach 4,54 g NaOH
rozotretého na prášok v trecej miske pod
benzénom. Ďalej sa za intenzívneho mieša-
nia pomaly pridá 24,9 dodecylbromidu, pri-
čom sa udržiava teplota 50 až 100 °C. Reak-
cia sa ukončí behom 12 hodín. Roztok pro-
duktu v dimetylformamide sa potom sprac-
uje ako pri príklade 1. Získa sa 18 g pro-
duktu vo forme tuhej žltohnedej látky. Zo
závislosti povrchového napätia od koncen-
trácie sa určila minimálna hodnota povr-
chového napätia $\gamma_{\min} = 31,0 \text{ mNm}^{-1}$ a kri-
tická micelová koncentrácia $0,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Tabuľka 2

Emulgačná účinnosť na polypropylénový olej K-300 alkylderivátu arabinoxylánu v porovnaní so zmesným emulgátorom nonylfenolu oxyetylovaného 6 a 10 mólmí etylénoxidu v pomere 76 : 24

Emulgátor	5	10	30	60	90	120	150	180	240	24 h
	Množstvo oddelenej vrstvy olej/krém po čase (min)									
Alkylarabinoxylán	0/1	0/1	0/1	0/2	0/2	0/2	0/3	0/4	0/5	0/6
Zmes nonylfenolov	0/0	0/0	0/0,5	0/1	0/2	0/2	0/3	0/3	0/3	0/6

Príklad 3

Vychádzalo sa z hemicelulózy izolovanej z dialyzačných lúhov pri výrobe viskózoého hodváhu. Základné údaje hemicelulózy sú nasledovné:

PPS 25

Zloženie: pentózy (xylán + glukomanán) a depolymerizované celulózy. Pomer pentó-

zanov k depolymerizovanej celulóze 1 : 1.

Pri príprave alkylderivátu sa postupuje analogicky ako pri príklade 2.

Získal sa žltohnedý produkt rozpustný vo vode v množstve 19 g. Zo závislosti povrchového napätia od koncentrácie sa určila hodnota povrchového napätia $\gamma_{\min} = 30,0 \text{ mNm}^{-1}$ a kritická micelová koncentrácia $0,99 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Polymérne tenzidy tvorené hemicelulózou alkylovanou alkylovými skupinami s počtom atómov uhlíka 10 až 18 pri stupni alkylácie 0,1 až 1,0.

2. Spôsob prípravy polymérnych tenzidov podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa na

hemicelulózu v množstve 10 až 15 dielov hmotnostných pôsobí alkylbromidom s 8 až 18 atómami uhlíka v alkylskupine v množstve 2,49 až 45 dielov hmotnostných v prítomnosti 3,3 až 4,54 dielov hmotnostných hydroxidu sodného v dimetylformamide.