



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204230

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 05 05 78
/21/ /PV 2887-78/

(51) Int. Cl.³
C 11 D 1/72

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 15 11 82

(75)

Autor vynálezu

SKALSKÝ JIŘÍ ing., LOVOSICE a PELECHOVÁ HANA ing., LITOMĚŘICE

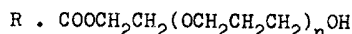
(54) Způsob výroby neionogenních povrchově aktivních látek

1

Vynález se týká způsobu přípravy neionogenních povrchově aktivních látek z mastných kyselin, polyalkylenglykolů a formaldehydu. Získané produkty jsou vhodné jako složka detergentů, jako smáčedla, solubilizátory, emulgátory, flotační činidla, jako součásti přípravků pro úpravu usní.

Postupy, dříve užívané pro výrobu podobných látek, byly popsány například v amerických patentech 2 366 737 a 2 366 738 D. J. Lodera a W. F. Greshama, anebo později v československém patentu M. Ranného a J. Prachaře (čs. pat. spis 97 568).

Podle prvního citovaného patentu se reakcí mastných kyselin nebo některých jejich derivátů s dioxolánem získávají jako konečné produkty látky typu



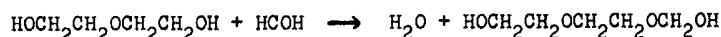
Podle druhého citovaného patentu se tyto látky získávají přímou reakcí mastných kyselin, dietylenglykolu a formalinu za přítomnosti cyklohexanu jako pomocného rozpustidla, jež vytváří ternární azeotropickou směs, s níž je odváděna voda ze surovin a reakční voda.

Při těchto způsobech výroby velké množství formaldehydu, a to až 50 % z celkové násady, buď přímo, nebo ve formě dioxolánu odchází do odpadní vody a je ztraceno pro další syntézu. Tím se snižuje výtěžek a vznikají obtíže s odpadními vodami. Značná část nedostatků prvních dvou postupů byla odstraněna citovaným čs. patentem, podle něhož se ekonomičtěji vychází z dietylenglykolu, respektive trietylenglykolu a formalinu. Reakcí směsi se podle autorů vytváří cyklický acetal, který se v dalším stadiu reakce štěpí a naváže mastnou kyselinu. Větší část reakce probíhá při teplotě 110 až 150 °C. Ztráty formaldehydu do odpadní vody

jsou však stále ještě značné a činí až 20 % z použitého množství. Kromě toho reakce, která probíhá většinu času v heterogenním systému, se obtížně sleduje a řídí.

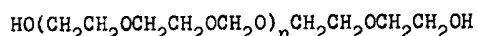
Podle našeho zjištění je mnohem účelnější připravovat neionogenní látky tohoto typu ve dvou reakčních stupních, z nichž každý může probíhat při optimálním teplotním a tlakovém režimu.

Podle našeho vynálezu se s výhodou volí takové podmínky, kdy nevzniká cyklický acetal, ale kdy formaldehyd reaguje s dialkylén- a polyalkylénglykoly ve smyslu reakce, již pro jednoduchost popisujeme na příkladu dietylénglykolu:

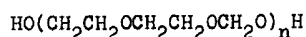


Tato reakce probíhá za katalýzy silnými kyselinami, například sírovou, toluénsulfonovou, etylbenzénsulfonovou.

Při teplotě 50 až 90 °C je tato reakce dostatečně rychlá pro technickou praxi. Rovnovážný stav reakce je příznivě posunut ve prospěch tvorby metyloléteru, rovnováha se zhoršuje se stoupající teplotou. Voda, pocházející ze surovin, především z formalinu a reakční voda se odvádí destilací za sníženého tlaku; obsahuje jen málo formaldehydu, v průměru kolem 5 %. Na konci první reakční fáze dochází k tvorbě oligomerního acetálu obecného vzorce



případně



Vzorec je opět zjednodušen na případ produktu dietylénglykolu, což nijak neomezuje použití jiných polyalkylénglykolů. Stupeň kondenzace a střední velikost molekuly předkondenzátu se dá snadno kontrolovat podle množství vydestilované vody a pochopitelně též obvyklými fyzikálními metodami. Jakmile se dosáhne požadovaného stupně kondenzace, který je představován hodnotou pro n 1 až 20, přidá se k produktu první reakční fáze mastná kyselina a směs se esterifikuje. Průběh esterifikace je značně urychlován tím, že mastné kyseliny jsou v předkondenzátu výborně rozpustné a reakce probíhá v homogenní fázi. K esterifikaci plně postačí teploty 80 až 100 °C, esterifikace se pohodlně sleduje podle klesajícího čísla kyselosti.

Při popsaném způsobu syntézy jsou technologické časy poměrně krátké, příprava varu včetně esterifikace trvá v průměru 8 až 10 hodin. Jako mastné kyseliny mohou být použity mastné kyseliny nasycené i nenasycené s počtem uhlíkových atomů v řetězci 6 až 24, bez ohledu na původ. Získané produkty jsou s ohledem na šetrný způsob výroby světlé a pro většinu způsobů použití nevyžadují žádnou další úpravu, jako například bělení apod.

Podle stupně kondenzace a použitých mastných kyselin se dosahuje u produktů různé rozpustnosti v organických rozpustidlech a ve vodě. Obecně platí, že hydrofilita a schopnost rozpouštět se ve vodě stoupá s rostoucí délkou předkondenzátu a klesá s rostoucí délkou řetězce mastné kyseliny. Rovněž obecně platí, že neionogenní povrchově aktivní látky připravené tímto způsobem se vyznačují vyšší hydrofilitou než analogické kondenzáty, připravené staršími způsoby.

Jednou z velkých výhod postupu podle našeho vynálezu je to, že obě reakce probíhají v homogenní fázi a jsou snadno sledovatelné, takže se dosahuje velmi vyrovnané a dobře reprodukovatelné jakosti výrobku.

Níže uvádíme pro objasnění několik konkrétních způsobů přípravy, jimiž však všechny možnosti nejsou zdaleka vyčerpány.

P ř í k l a d 1

Do reaktoru, opatřeného míchadlem, s možností destilace za sníženého tlaku, bylo naváženo 848 dílů dietylénglykolu, 600 dílů formalinu (40 %) a 16 dílů kyseliny sírové 50%. Obsah reaktoru byl zahřát na 65 °C a po jedné hodině byla započata destilace za tlaku 20 kPa. Při teplotě 63 až 65 °C byl tlak postupně snižován až na 11 kPa. Vydestilovalo se 470 dílů vody, jež obsahovala 5,8 % formaldehydu. K předkondenzátu v reaktoru bylo připuš-

těno 210 dílů destilované masné kyseliny kokosového oleje (číslo neutralizační 266 mg KOH

na g) a směs byla esterifikována při teplotě pozvolně stoupající a tlaku klesajícím až na 11 kPa do dosažení čísla kyselosti produktu pod 5 mg KOH na g. Bylo získáno 1 160 dílů produktu, který se velmi dobře dispergoval ve vodě, pěníl a měl silný solubilizační účinek na tuky.

P ř í k l a d 2

Do téže aparatury k předkondenzátu, připravenému ve stejném množství a stejným způsobem, bylo přidáno 100 dílů kyseliny laurové technické jakosti. Směs byla esterifikována až na číslo kyselosti 2 způsobem popsaným v příkladu 1. Získaný produkt byl při teplotě nad 25 °C tekutý, olejovitý, velmi světlý. Po delší době tuhnul při teplotě kolem 20 °C. Byl číře rozpustný ve vodě, silně pěníl a měl schopnost dispergovat ve vodě minerální oleje.

P ř í k l a d 3

Obdobným způsobem byl připraven předkondenzát z 636 dílů dietylénglykolu a 450 dílů formalinu za přítomnosti 4 dílů kyseliny p-toluénsulfonové. Tento předkondenzát byl pak esterifikován 420 díly oleinu (číslo neutralizační 200,5). Bylo získáno 1 240 dílů olejovitého produktu, který byl rozpustný v minerálních olejích a byl vhodný pro přípravu emulzí voda v oleji.

P ř í k l a d 4

Obdobným způsobem byl připraven předkondenzát z 960 dílů trietylénglykolu, 480 dílů formalinu za přítomnosti 5 dílů kyseliny etylbenzénsulfonové, který byl pak esterifikován 170 díly masné kyseliny kokosového oleje. Získaný světlý olejovitý produkt se číře rozpouštěl ve vodě a byl vhodný pro přípravu emulzí typu olej ve vodě.

Použití výrobků připravených podle tohoto vynálezu bylo s úspěchem ověřeno při přípravě prostředků pro mytí nádobí, likrovacích olejů pro mazání usní, mazacích a chladicích emulzí pro tváření kovů za studena, při flotaci uhlí a minerálů.

Použití povrchově aktivních látek, připravených podle tohoto vynálezu, bylo s úspěchem ověřeno při přípravě prostředků pro mytí nádobí, likrovacích olejů pro mazání usní, mazacích a chladicích emulzí pro tváření kovů za studena, při úpravě minerálů. Zejména podrobně bylo ověřeno použití v oblasti mycích prostředků, kde byly srovnávány vzorky, odpovídající poměrem použitých surovin v ČSSR dnes nejvíce používanému neionogennímu tenzidu, označení KDF 12.

Ke srovnání bylo v první řadě použito hodnocení odmašťovací schopnosti metodou Výzkumného ústavu tukového průmyslu praním zamaštěných pláten standardním postupem v kombinaci s dodecylbenzénsulfonem sodným (AAS) v poměru 1:1.

Odmašťovací účinek srovnávacího vzorku starého typu tenzidu byl nulový (přídavek tenzidu KDF 12 se neprojevil zvýšením odmašťovací schopnosti přípravku), odmašťovací účinek 10 vzorků připravených podle tohoto vynálezu byl v průměru 6,9 % (jednotlivé hodnoty 5,3 až 10,5).

Pět dalších vzorků bylo stejným způsobem hodnoceno při dvou poměrech AAS k neionogennímu tenzidu s těmito výsledky:

Vzorek	vzorek: AAS 1:1	vzorek: AAS 1:3
1	7,2	5,6
2	9,7	7,4
3	8,8	7,6
4	5,5	5,9
5	7,8	6,5
průměr	7,8	6,6
srovnávaný KDF 12	0,6!	0,0

Jiných 10 vzorků neionogenního tenzidu podle tohoto vynálezu bylo použito k přípravě známého prostředku pro mytí nádobí tak, že byl v receptuře dosud používaný KDF 12 zaměněn za tenzid analogický, připravený podle tohoto vynálezu. Při hodnocení mycí schopnosti pomocí talířového testu byly nalezeny hodnoty 21,5 až 26,5 (v průměru 24,5) proti pouhým 12 u srovnávaného produktu. Rovněž bod vyjasnění přípravku se značně zlepšil - klesl na 9,7 až 11,1 (v průměru 10,4) proti původnímu 15,2, tedy tenzid podle tohoto vynálezu zlepšil odolnost mycího prostředku (Jarú) proti nízké teplotě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby neionogenních povrchově aktivních látek, vyznačující se tím, že se v první fázi syntézy připraví předkondenzát formaldehydu a polyalkylénglykolu za přítomnosti kyselého katalyzátoru, jako je kyselina sírová, alkylarylsulfonová, silně kyselý katex, při teplotě 40 až 90 °C a tlaku 2 až 40 kPa, přičemž molární poměr formaldehydu ku polyalkylénglykolu je 1,2:1 až 0,8:1, a tento předkondenzát se v druhé fázi syntézy esterifikuje mastnou kyselinou C₆ až C₂₄ při teplotě 60 až 110 °C a tlaku 1 až 30 kPa v množství 1 mol mastné kyseliny na 1 až 20 molů polyalkylénglykolu, přičemž se vydestilovává voda ze surovin a voda reakční.

2. Způsob výroby neionogenních povrchově aktivních látek podle bodu 1, vyznačující se tím, že předkondenzace formaldehydu a polyalkylénglykolu probíhá s výhodou při teplotě 50 až 80 °C a tlaku 5 až 25 kPa, přičemž molární poměr formaldehydu ku polyalkylénglykolu je s výhodou 1,1:1,0 až 0,9:1,0, k esterifikaci se s výhodou použije směsi mastných kyselin C₁₀ až C₁₈ a esterifikace se provádí při teplotě 75 až 95 °C a tlaku 3 až 15 kPa.