



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

214 392

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 17 12 80

(21) PV 8906-80

(51) Int. Cl.³ C 11 D 1/66
// C 08 B 15/00

(40) Zverejnené 15 09 81

(45) Vydané 01 06 84

(75)

Autor vynálezu

ANTOŠ KAMIL prof.ing.CSc.

HODÚL PAVOL ing.CSc.

MARKUŠOVSKÁ ELENA ing.CSc.

BLAŽEJ ANTON prof.ing.DrSc.

BOROVSKÝ RUDOLF ing.CSc., BRATISLAVA

(54) Polymérne tenzidy na báze hydroxyetylovanéj celulózy a spôsob ich prípravy

Vynález sa týka odboru organickej technológie. Rieši problematiku tenzidov, ktorých účinnou zložkou sú alkylderiváty s počtom uhlíkov 10 až 18 hydroxyetylovaných celulóz stupňa oxyetylácie 0,9 až 2,0 a stupňa alkylácie 0,2 až 0,6. Pripravuje sa takým spôsobom, že sa na hydroxyetylovanú celulózu pôsobí alkylhalogenidom s počtom uhlíkových atómov 10 až 18, s výhodou alkylbromidov v prostredí aromatických rozpúšťadiel, s výhodou v dimetylformamide, za prítomnosti alkalického hydroxidu, s výhodou hydroxidu sodného. Reakcia prebieha pri teplote 70 až 120 °C, s výhodou 90 až 100 °C, počas 3 až 30 hodín; s výhodou 18 hodín. Ďalej sa produkt po odstránení rozpúšťadla nepolárnym organickým rozpúšťadlom, s výhodou petroléterom a dialyzuje cez semipermeabilnú blanu v destilovanej vode.

Vynález sa týka polymérnych tenzidov na báze hydroxyetylovanej celulózy a spôsobu ich prípravy, založenom na reakcii hydroxyetylovanej celulózy s alkylhalogenidmi s počtom 10 až 18 uhlíkových atómov.

Polymérne tenzidy nadobúdajú v poslednom čase zvýšený význam a spomedzi týchto tiež neiónové typy najmä tzv. puluronicy ako aj ďalšie skupiny (Blažej A. a kol. Tenzidy, Alfa 1977, str. 92 a 85). Z konkrétnych prípadov možno uviesť kopolyméry metakrylátu a akrylamidu (USA pat. 4,089.987). Hydroxyetylované akrylátové kopolyméry ako vhodné emulgačné prostriedky popisujú autori Galinke J., Hase B.,: Fette, Seifen, Anstrichmittel 78 (1980) s. 362.

Vysokú emulgačnú schopnosť má kopolymér propylenoxidu a etylenoxidu (Katalóg výrobkov Chemických závodov W. Piecka, Nováky, 1977, s. 96 - Slovnik M-640).

Nevýhodou tenzidov uvedených typov je ich čiste syntetický charakter a s tým súvisiaca nevhodnosť napr. pre potravinárske účely ako aj veľmi nevhodná biologická odstrániteľnosť v odpadových vodách.

Tieto nedostatky sú odstránené u vynálezu popisujúceho polymérne tenzidy na báze hydroxyetylcelulózy, ktorých podstatou je, že ich účinnou zložkou sú alkylderiváty s počtom uhlíkov 10 až 18 hydroxyetylovaných celulóz stupňa oxyetylácie 0,9 až 2,0 a stupňa alkylácie 0,2 až 0,6.

Podstatou spôsobu prípravy je, že sa na hydroxyetylovanú celulózu pôsobí alkylhalogenidom s počtom uhlíkových atómov 10 až 18, s výhodou alkylbromidom v prostredí organických rozpúšťadiel, s výhodou v dimetylformamide, za prítomnosti alkalického hydroxidu, s výhodou hydroxidu sodného. Reakcia prebieha pri teplote 70 až 120 °C, s výhodou pri 90 až 100 °C, počas 5 až 30 hodín, s výhodou 18 hodín; ďalej sa produkt po odstránení rozpúšťadla pretrepe nepochlárnym organickým rozpúšťadlom, s výhodou petroleterom a dialyzuje cez semipermeabilnú blanu v destilovanej vode.

Výhodou spôsobu prípravy je jeho jednoduchosť a získanie polymérneho tenzidu s výraznými emulgačnými účinkami a dobrou biologickou odbúrateľnosťou.

Alkylderiváty hydroxyetylcelulózy s dlhším alkylovým reťazcom neboli doposiaľ v časopiseckej a patentovej literatúre popísané. Alkylderivátom s kratším alkylovým reťazcom, ktoré však nemajú charakter tenzidov sa zaoberali Klenkova N.J., Kulakova O.H.: Žur. prikl. chimii 32, 1959, s. 680.

V ďalšom je spôsob prípravy polymérnych tenzidov na báze hydroxyetylovanej celulózy ozrejmený na príkladoch prevedenia bez toho, že by sa výlučne na tieto vzťahoval.

Príklad 1

40 g hydroxyetylovanej celulózy stupňa substitúcie 0,91 sa rozpustí v 1200 ml bezvodého dimetylformamidu v 2 l trojhrdlej banke opatrenej miešadlom, deliacim

lievikom a spätným chladičom. Zmes sa mieša na vriacom vodnom kúpeli, pokiaľ sa hydroxyetylovaná celulóza nerozpustí. Potom sa pridá po častiach 10 g NaOH rozpráškovaného v trecej miske pod benzénom. Potom sa za intenzívneho miešania pomaly pridá 66 ml dodecylbromidu z deliaceho lievika, pričom sa udržiava teplota 90 až 100 °C. Reakcia sa ukončí behom 18 hodín, a za vákua sa oddestiluje dimetylformamid. Zvyšok sa extrahuje 5x200 ml petroléteru za účelom odstránenia prebytočného dodecylbromidu. V ďalšom sa produkt dialyzuje v destilovanej vode za účelom odstránenia solí a prípadných nižšie molekulárnych produktov. Zahustením sa získa 40,5 g produktu vo forme blehodohnedej hmoty.

Príklad 2

U polymérnych tenzidov bolo stanovené povrchové napätie pri koncentrácií $\lg.l^{-1}$, odčítaním z krivky závislosti povrchového napätia na log koncentrácie. Hodnota C_K je kritická micelová koncentrácia získaná graficky z predošlej krivky závislosti.

Ďalej bola stanovená penivosť, ako výška peny v mm nameraná v čase 0 a 5 minút metódou Ross-Millesa modifikovanou Poučkom a Weberom (Textil a chémia 3, 1973, str. 45). Emulgačná schopnosť sa stanovila podľa ČSN na základe množstva oddeleného parafrínového oleja a oddelenej fázy meraných po 30 min. a 24 hodinách.

Spôsobom podľa príkladu 1 sa pripravili polymérne tenzidy na báze hydroxyetylcelulózy aj reakciou s dodecyl, tetradecyl, texadecyl a oktaedecylhalogenidom a boli porovnané s účinkami polyoxyetylovaného monolauranu sorbitolu - Tween 20. Výsledky sú uvedené v tabuľke 1 a tabuľke 2.

Tabuľka 1. Povrchové napätie a micelové koncentrácie pripravených polymérnych tenzidov podľa vynálezu.

Hydroxyetylcelulóza	Alkyl	$mV.m^{-1}$	C_K
priem. polym. stupeň 397 molárna substituc. 0,91	decyl	28,5	0,63
	dodecyl	33,5	0,08
	tetradecyl	31,0	0,04
	hexadecyl	42,4	0,24
	oktaedecyl	48,0	1,25
Tween 20/monolauran sorbitolu polyoxyetylovaný	-	-	-

Tabuľka 2. Penivost' a emulgačná schopnosť pripravených polymérnych tenzidov podľa vynálezu

Hydroxyetyl- celulóza	Alkyl	Penivost' v mm		Emulgačná schopnosť	
		0 min.	5 min.	30 min.	24 hod.
Priemerný polymé- račný stupeň 397 molárna substi- túcia 0,91	decyl	45	38	neemulguje	neemulguje
	dodecyl	20	15	0/3	0/12
	tetradecyl	40	35	0/0	0/10
	hexadecyl	18	15	0/0	0/4
	oktadecyl	15	9	0/1	0/11
Tween 20/monolau- ran sorbitolu polyoxyetylovaný		-	-	0/0	0/10

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Polymérne tenzidy na báze hydroxyetylcelulózy vyznačené tým, že ich účinnou zložkou sú alkylderiváty s počtom uhlíkov 10 až 18 hydroxyetylovaných celulóz stupňa oxyetylácie 0,9 až 2,0 a stupňa alkylácie 0,2 až 0,6.

2. Spôsob prípravy podľa bodu 1 vyznačený tým, že sa na hydroxyetylovanú celulózu pôsobí alkylhalogenidom s počtom uhlíkových atómov 10 až 18, s výhodou alkylbromidom v prostredí organických rozpúšťadiel, s výhodou v dimetylformamide, za prítomnosti alkalického hydroxidu, s výhodou hydroxidu sodného, pri teplote 70 až 120 °C, s výhodou 18 hodín, ďalej sa produkt po odstránení rozpúšťadla pretrepe nepolárnym organickým rozpúšťadlom, s výhodou petroléterom a dialyzuje cez semipermeabilnú blanu v destilovanej vode.