



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239 964

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 03 84
(21) (PV 2212-84)

(51) Int. Cl.⁴
C 11 D 1/62

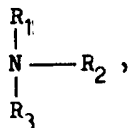
(40) Zveřejněno 13 06 85
(45) Vydáno 01 02 88

(75)
Autor vynálezu

RAIF ZDENĚK ing.; VÁCHA JAROSLAV dr.; BECHTOLD LUDVÍK;
KRŠŇÁK FRANTIŠEK, ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy kvarterních amoniových solí

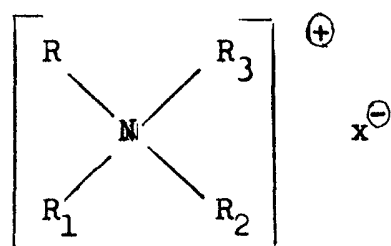
Způsob přípravy kvarterních amoniových solí na bázi oxetylovaného alifatického alkoholu, epichlorhydrinu a terciárního alifatického aminu. Alifatický alkohol se 4 až 22 atomy uhlíku v řetězci, oxetylovaný 2 až 10 moly etylenoxydu na 1 mol alifatického alkoholu se ponechá za přítomnosti kyseliny fluoroborité zreagovat s 1,0 až 1,5 ekvivalenty epichlorhydrinu při teplotě 90 až 150 °C, načež se vzniklý meziprodukt po naředění vodou při teplotě 80 až 110 °C kvarternizuje s terciárním aminem obecného vzorce



kde $R_{1,2,3}$ značí alkyl s počtem uhlíku 1 až 4 a nebo hydroxyalkyl se 2 až 4 atomy uhlíku. Kvarterní amoniové sloučeniny, připravené podle našeho postupu ve formě 20 až 60% vodných roztoků, tvoří vodojasné až světle žluté, silně pěnicí roztoky, neomezeně stálé.

Vynález se týká nového způsobu přípravy kvarterních amoniových solí na bazi oxetylovaných alifatických alkoholů, epichlorhydrinu a terciárních alifatických aminů.

Kvarterní amoniové sloučeniny jsou ionogenní, kation-aktivně disociující tensidy a jsou velmi důležitou skupinou látek. Jejich hydrofobní část molekuly je součástí kationu, jenž je prakticky vždy amoniový, většinou kvarterní, výjimečně jiný omiový iont. Lze je znázornit obecným vzorcem:



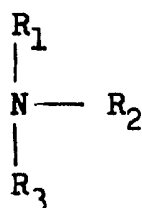
kde R je hydrofobní část, která musí být výšemolekulární, minimálně s 8 atomy uhlíku v přímém řetězci. Tento alkyl však může být připojen i k aromatickému jádru, případně aralkylové skupiny. R_{1,2,3} je alkyl, aryl, respektive H, x⁻ je hydrofilní část, přičemž anion může být následující povahy:

Cl⁻, Br⁻, J⁻, CH₃OSO₃⁻, C₂H₅OSO₃⁻, CH₃COO⁻, OH⁻.

Použití těchto sloučenin je značně rozšířené a rozmanité.

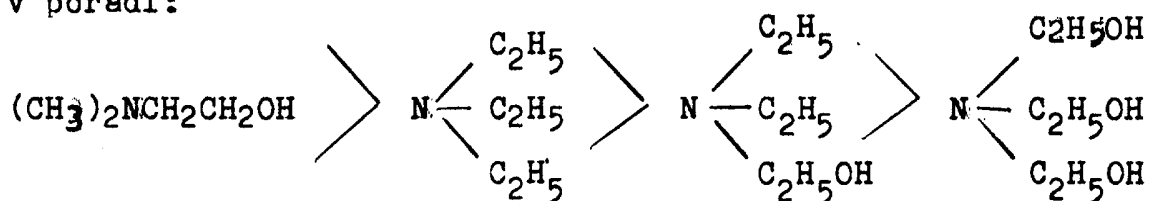
Z literatury je známa jediná analogická příprava kvarterních amoniových solí, které se připravují reakcí halohydrinových sloučenin s terciárními aminy. Dle Japan Kokai 7564 206 (1975) se halohydrinová sloučenina připravuje z 520 dílů oktanolu, na který se v kyselém prostředí za katalysy 2 dílů BF₃ v dietyleteru při 60 až 70°C během 2 hodin naadduje 296 dílů epichlorhydrinu. Reakční směs se zahřívá při 110°C další 1 hodinu, čímž vznikne 222 dílů chlorhydrineteru, který se zreaguje se 106 díly trietylaminu. Reakce se provádí ve vodném prostředí za refluxu při 85 až 95°C po dobu 15 hodin za vzniku kvarterní amoniové soli. Obdobně reagují aminy (CH₃)₂NCH₂CH₂OH, (C₂H₅)₂CH₂CH₂OH, (OHCH₂CH₂)₃N.

Nevýhody dosud známého způsobu přípravy kvarterních amoniových solí tohoto typu odstraňuje způsob přípravy kvarterních amoniových solí na bázi oxetylovaných alifatických alkoholů podle vynálezu, který spočívá v tom, že se oxetylovaný alifatický alkohol se 4 až 22 atomy uhlíku v řetězci, oxetylovaný 2 až 10 moly etylenoxidu na 1 mol alifatického alkoholu, ponechá za přítomnosti kyseliny fluoroborité zreagovat s 1,0 až 1,5 ekvivalenty, s výhodou 1,10 až 1,15 ekvivalenty epichlorhydrinu při teplotě 90 až 150°C, s výhodou 110 až 130°C, načež vzniklý meziprodukt se po naředění vodou při teplotě 80 až 110°C kvarternizuje s terciárním aminem obecného vzorce



kde R_1, R_2, R_3 značí alkyl s počtem uhlíku 1 až 4 a nebo hydroxyalkyl se 2 až 4 atomy uhlíku.

Předností našeho postupu jsou vysoké, prakticky kvantitativní výtěžky při maximální jednoduchosti výroby. Při zvýšeném molárním poměru 1,15 mol epichlorhydrinu vůči 1,0 mol oxetylovaného alkoholu vyreaguje prakticky beze zbytku veškerý oxetylovaný alifatický alkohol za vzniku mono-, di-, tri-, chlorhydrineteru a reakční směs neobsahuje volný epichlorhydrin, čímž odpadá obtížné oddělování nevyreagovaného oxetylovaného alkoholu. Rovněž kvarternizace mono-, di-, tri- chlorhydrineteru při našem postupu vzniklých, probíhá s vysokým výtěžkem, prakticky kvantitativně. Nezkvarternizováno zůstane pouze zhruba 6 % z nasazeného dimetylaminoetanolu. Při použití triethylaminu zůstává nevyreagováno zhruba 15 % z nasazeného stechiometrického množství triethylaminu. Empiricky jsme našli, že reaktivita terciárních substituovaných aminů klesá v pořadí:



Kvarterní amoniové sloučeniny připravené podle našeho postupu ve formě 20 až 50% vodných roztoků, tvoří vodojasné až světle žluté roztoky, neomezeně stálé.

Příklad 1

239 964

Do 1,5 l sulfonační baňky opatřené kapačkou, teploměrem, zpětným chladičem a KPG míchadlem se předloží 400 g směsného alifatického alkoholu s 12 až 15 atomy uhlíku v řetězci, oxetylovaného 4,5 moly etylenoxidu na 1 mol alifatického alkoholu. Přidají se 2 g kyseliny octové na neutralizaci zůstatkové alkality, pocházející z alkalicky katalysované oxetylce, po té se přidají 2 g 40% kyseliny fluoroborité (možno též přidat asi 5 g kyseliny fluoroborité bez předchozího přídavku kyseliny octové) vyhřeje na 100°C, načež se přikapává epichlorhydrin takovou rychlostí, aby se teplota reakční směsi držela v rozmezí 110 až 120°C. Po vydávkování 105 g epichlorhydrinu které trvá asi 1 hodinu se reakční směs ponechá doreagovat při teplotě 110 až 120°C další 1 hodinu.

Získaný reakční produkt se zředí 1 370 g pitné vody, vyhřeje na 90°C, načež se započne s dávkováním 95 g dimetylaminoetanolu. Po nadávkování dimetylaminoetanolu, které trvá asi 30 minut, se teplota reakční směsi udržuje na teplotě 95 až 102°C po dobu 1,5 hodiny, kdy se získá čirý, vodojasný světle žlutý roztok. Přídavkem 6 g koncentrované kyseliny octové se upraví pH na hodnotu 6 až 7.

Získá se 1 980 g čirého produktu s obsahem 30 % účinné látky, který poskytuje při ředění vodou čiré, silně pěnící roztoky.

Příklad 2

Do 1,5 l sulfonační baňky, opatřené kapačkou, teploměrem, zpětným chladičem a KPG míchadlem se předloží 640 g směsného alifatického alkoholu s 12 až 15 atomy uhlíku v řetězci, oxetylovaného 10 moly etylenoxidu na 1 mol alifatického alkoholu. Přidají se 2 g kyseliny octové na neutralizaci zůstatkové alkality pocházející z alkalicky katalyzované oxetylce, potom se přidají 2 g 40% kyseliny fluoroborité, případně 5 g kyseliny fluoroborité bez předchozího přídavku kyseliny octové (pH reakční směsi minimálně 2 až 3) vyhřeje na 100°C, načež se přikapává epichlorhydrin takovou rychlostí, aby se teplota reakční směsi držela v rozmezí 110 až 120°C. Po vydávkování 105 g epichlorhydrinu, které trvá asi 1 hodinu se reakční směs ponechá doreagovat při teplotě 110 až 125°C další 2 hodiny.

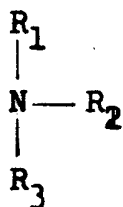
Získaný reakční produkt se zředí 2 500 g pitné vody, vyhřeje na 90°C, načež se započne s dávkováním 96 g dimetylaminoetanolu. Po nadávkování dimetylaminoetanolu, které trvá asi 30 minut, se teplota reakční směsi udržuje na teplotě 95 až 102°C po dobu 2 hodin, kdy se získá čirý, vodojasný světle žlutý roztok. Přídavkem 9 g koncentrované kyseliny octové se upraví pH na hodnotu 6 až 7.

Získá se 3 330 g produktu s obsahem 25 % účinné látky, který poskytuje při ředění vodou, čiré, silně pěnicí roztoky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

239 964

Způsob přípravy kvarterních amoniových solí na bazi oxetylovaných alifatických alkoholů, vyznačený tím, že se oxetylovaný alifatický alkohol se 4 až 22 atomy uhlíku v řetězci, oxetylovaný 2 až 10 moly etylenoxidu na 1 mol alifatického alkoholu, ponechá za přítomnosti kyseliny fluoroborité zreagovat s 1,0 až 1,5 ekvivalenty, s výhodou 1,10 až 1,15 ekvivalenty epichlorhydrinu při teplotě 90 až 150°C, s výhodou 110 až 130°C, načež vzniklý meziprodukt se po naředění vodou při teplotě 80 až 110°C kvarternizuje s terciárním aminem obecného vzorce



kde R_1 , R_2 , R_3 značí alkyl s počtem uhlíku 1 až 4 a nebo hydroxyalkyl se 2 až 4 atomy uhlíku.