



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

256198

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 11 D 3/32

(22) Prihlášené 11 07 86
(21) (PV 5294-86.S)

(40) Zverejnené 13 08 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

PAULOVICH MILAN ing., ČULÁK LADISLAV ing., MONDOČKO JOZEF ing.,
PETRUS TEODOR ing., KRÁE BOHUMIL ing. CSc.,
GLEVITZKÝ EDMUND ing., PRIEVIDZA, KOVAŘ PAVOL ing., PRAHA,
ŠIMŮNEK JAROSLAV ing., RAKOVNÍK

(54) Tenzid na báze alkylénoxidovaných alkanolamidov mastných kyselín

1

2

Látka spadá do triedy neiónových tenzidov na báze alkylénoxidovaných alkanolamidov mastných kyselín. Mastné kyseliny sú rastlinného pôvodu z repkového oleja, ktorý má nízky obsah kyseliny erukovej. Tenzid pozostáva z derivátov alkanolamidov mastných kyselín s alkylénoxidom s počtom naviazaného alkylénoxidu 4 až 25 mólov na jeden mól alkanolamidu a vedľajších produktov reakcie, ktoré tvoria najmä polyglykoly.

Vynález sa týka tenzidu na báze alkylén-oxidovaných alkanolamidov mastných kyselín rastlinného pôvodu s nízkym obsahom kyseliny erukovej, so stupňom alkylénoxidácie 4 až 25 mólov alkylénoxidu na jeden mól alkanolamidu.

Alkanolamidy vyšších mastných kyselín, ako surovina na výrobu ich alkylénoxidovaných derivátov je už dlhé roky známa. Prvé kondenzačné produkty vyšších mastných kyselín s alkanolamínmi boli pripravené Kritchevským (USA pat. 2 089 212, USA pat. 2 094 608). Ako amínoalkoholy sa používajú monoetanolamín, dietanolamín, trietanolamín, monizopropanolamín, diizopropanolamín, triizopropanolamín, alebo ich zmesi, respektíve iné amínoalkoholy. Z vyšších mastných kyselín sa najčastejšie používa kyselina stearová, olejová, kokosová a kyseliny tálového oleja. Syntézu alkanolamidov mastných kyselín študovali viacerí autori [M. Ranný: Priemysel potravín 12/1961], č. 8, str. 399 až 404; M. Ranný — M. Nigrin — J. Prachár: Priemysel potravín (13/1962), č. 5, str. 255 až 259 a (1963) č. 3, str. 155 až 160]. Ukázalo sa, že reakciou amínoalkoholu s vyššou mastnou kyselinou vznikajú aj vedľajšie produkty. Napr. ak sa vychádza z monoetanolamínu, vznikajú estery monoetanolamidu mastnej kyseliny. Pri reakcii mastnej kyseliny s dietanolamínom sú okrem hlavnej zložky dietanolamidu mastnej kyseliny prítomné aj dietanolamín-estery mastných kyselín, monoestery dietanolamínu mastných kyselín a diestery dietanolamidu mastných kyselín. Priemerný obsah hlavnej zložky monoetanolamidov

mastných kyselín je 92 až 94 % hmot. [Schick: Nonionic Surfactants, Marcel Dekker, Inc. New York — 1967].

Alkylénoxidácia alkanolamidov mastných kyselín sa robí bežným známym postupom, najčastejšie za použitia alkalického katalyzátora pri teplote 130 až 160 °C a pracuje sa pod atmosférou dusíka. Alkylénoxidácia alkanolamidov mastných kyselín v porovnaní s alkylénoxidáčnymi reakciami mastných alkoholov, alkylfenolov a kyselín po chemickej stránke je menej preskúmaná. Súvisí to zrejme s problémami pri analýze reakčnej zmesi, keď už samotná surovina alkanolamid mastnej kyseliny je pomerne zložitou zmesou viacerých látok. Okrem toho pri alkylénoxidáčnych reakciách prebiehajú popri polyadičných reakciách reesterifikačné a reamidačné reakcie a tvorba voľných polyetylénglykolov. Priemyselne pripravený tenzid na báze alkylénoxidovaných alkanolamidov mastných kyselín je preto pestrá zmes látok.

Podľa použitia východzieho amínoalkoholu vyššej mastnej kyseliny a alkylénoxidu, ako aj molárneho pomeru alkanolamidu vyššej mastnej kyseliny k alkylénoxidu vznikajú neiónové tenzidy s rôznymi povrchovoaktívnymi a fyzikálno-chemickými vlastnosťami. Surovinou na prípravu alkanolamidov mastných kyselín sú aj kyseliny na báze repkového oleja. Mastné kyseliny repkového oleja, tzv. klasické odrody majú nasledovné priemerné zloženie — uvedené v tab. č. 1. [I. Souček: Priemysel potravín, zv. 34, č. 1 (1983), str. 1 až 3]:

Tabuľka 1

Názov kyseliny	Počet atómov uhlíka	Počet dvojných väzieb	Mol. hmot. g/mól.	Hmot. %
kyselina palmitová	16	0	256,4	7
kyselina stearová	18	0	284,5	1
kyselina olejová	18	1	282,5	13
kyselina linolová	18	2	280,4	14
kyselina linolénová	18	3	278,4	8
kyselina eruková	22	1	338,6	47
ostatné kyseliny	14 až 20	—	max. 312,5	10

Obsah kyseliny erukovej (kyselina 13,14-dokozínkarboxylová) je v týchto odrodách repky vysoký. Oxyetylované alkanolamidy pripravené z kyselín obsiahnutých v klasicknej odrode repkového oleja sú pastovité až voskovité látky vysokej viskozity. S pastovitými až voskovitými látkami sa obtiažne narába pri doprave a ich dávkovaní. Musia sa dopravovať v cisternách s možnosťou vyhrievania. Pri zahrievaní spotreba pary nepriaznivo vplýva na ekonomiku a okrem toho zvýšená teplota nepriaznivo pôsobí na kvalitu alkylénoxidovaných alkanolamidov mastných kyselín, najmä sa zhoršuje farebnosť. Okrem toho z dôvodov potravinár-

ských vyvolaných negatívnym postojom pracovníkov zdravotníctva a odôvodnený aj fyziologickými účinkami kyseliny erukovej sa v najnovšej dobe prechádza pri pestovaní repky olejnej na tzv. bezerukové repky, ktoré obsahujú znížený obsah kyseliny erukovej a klasický typ s obsahom kyseliny erukovej okolo 47 % hmot. sa stáva ťažko dostupný.

Vyššie uvedené nevýhody odstraňuje nový tenzid na báze alkylénoxidovaných alkanolamidov mastných kyselín rastlinného pôvodu, vyznačujúci sa tým, že pozostáva zo 70 až 90 % hmot. derivátov alkanolamidov

mastných kyselín s alkylénoxidom so stupňom alkylénoxidácie 4 až 25 mólov alkylénoxidu na jeden mól alkanolamidu, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C_{14} až C_{20} s mol. hmotnosťou max. 312,5 a 3 až 5 % hmot. derivátov alkanolamidov mastných kyselín s alkylénoxidom so stupňom alkylénoxidácie 4 až 25 mólov alkylénoxidu na jeden mól alkanolamidu, v kto-

rých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C_{22} s jednou dvojnou väzbou o mol. hmotnosti max. 350 a zvyšok tvoria vedľajšie produkty reakcie, najmä polyglykoly.

Olej z bezerukovej repky má nasledovný stredný obsah mastných kyselín — uvedené v tabuľke 2 [J. Souček: Priemysel potravín, zv. 34, č. 1 (1983), str. 1 až 3]:

Tabuľka 2

Názov kyseliny	Počet atómov uhlíka	Počet dvojných väzieb	Mol. hmotnosť g/mol.	Hmot.
kyselina palmitová	16	0	256,4	6
kyselina stearová	18	0	284,5	2
kyselina olejová	18	1	282,5	55
kyselina linolová	18	2	280,4	22
kyselina linolénová	18	3	278,4	10
kyselina eruková	22	1	338,6	5
ostatné kyseliny	14 až 20	—	max. 312,5	—

Alkylénoxidáciou alkanolamidov pripravených z bezerukovej repky vznikajú kvapalné produkty s dobrými povrchovoaktívnymi vlastnosťami, dobrou manipuláciou pri dávkovaní a dobrými detergentnými účinkami. Oxypropyláciou sa pripravujú produkty, ktoré možno použiť na prípravu odpeňovacích prostriedkov. Pod pojmom alkylénoxidácia rozumieme oxyetyláciou a/alebo oxypropyláciou. Produkty sú zdravotne nezávadné. Doteraz nebolo v literatúre popísané použitie východzej suroviny rastlinnej proveniencie na báze repkového oleja s nízkym obsahom kyseliny erukovej na prípravu tenzidov.

Pre väčšiu názornosť uvádzame príklady prevedenia.

Príklad 1

Do autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme $2,5 \text{ dm}^3$ opatreného duplikátorom a kotvovým miešadlom sa dá 1120 g monoetanolamidu repkových mastných kyselín, pričom východzie kyseliny majú podľa analýz plynovej chromatografie nasledovné zloženie (uvádzané v % hmot.):

kyselina palmitová	5,9
kyselina stearová	2,3
kyselina olejová	54,8
kyselina linolová	21,3
kyselina linolénová	8,0
kyselina eruková	5,0
ostatné kyseliny C_{14} až C_{20}	2,7

Priemerná mol. hmotnosť monoetanolamidu repkových mastných kyselín je 345. Do autoklávu sa ďalej pridá 10 g katalyzátora KOH. K takto pripravenej surovine sa pod atmosférou dusíka pri teplote 125 až 145 °C a tlaku max. 0,3 MPa postupne dávkuje 600 g etylénoxidu (4,2 móly etylénoxidu na 1 mól alkanolamidu mastných kyselín). Zís-

kaný kvapalný produkt o obsahu viazaného etylénoxidu 35,0 % hmot. (stanoveného štiepením s kyselinou jódovodíkovou) má pri 30 °C hustotu $978,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, viskozitu 160,4 mPa.s a index lomu 1,4749. 89,9 % hmot. produktu tvoria deriváty alkanolamidov mastných kyselín s etylénoxidom, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C_{14} až C_{20} s mol. hmotnosťou max. 312,5 a 4,8 % hmot. tvoria deriváty alkanolamidov mastných kyselín s etylénoxidom, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C_{22} jednou dvojnou väzbou o mol. hmotnosti max. 350 a 5,3 % hmot. tvoria polyetylén-glykoly.

U vzniklého produktu bola stanovená detergentná účinnosť pri 60 °C a 90 °C. Výsledky práce účinnosti sú uvedené v príklade č. 9, tab. č. 1.

Príklad 2

Postupom popísaným v príklade 1 a zloženia východzieho mastných kyselín repkového oleja taktiež podľa príkladu 1 sa pripraví tenzid so 6 mólmí etylénoxidu tak, že sa 1120 g monoetanolamidu repkových mastných kyselín postupne oxyetyluje s 860 gramy etylénoxidu. Vzniklý tenzid je kvapalina, ktorá má pri 30 °C index lomu 1,4742; hustotu $997,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; viskozitu 153 mPa.s. 89,3 % hmot. produktu tvoria deriváty alkanolamidov mastných kyselín s etylénoxidom, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C_{14} až C_{20} s mol. hmotnosťou max. 312,5 a 4,7 % hmot. tvoria deriváty alkanolamidov mastných kyselín s etylénoxidom, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C_{22} s jednou dvojnou väzbou.

o mol. hmotnosti max. 350 a 6,0 % hmot. tvoria polyetylénglykoly.

U vzniklého produktu bola stanovená detergentná účinnosť a výsledky sú uvádzané v príklade č. 9, tab. 3.

Príklad 3

Postupom popísaným v príklade 1 a zloženia východziech mastných kyselín repkového oleja taktiež podľa príkladu 1 sa pripraví tenzid s 8 mólmí etylénoxidu tak, že sa 345 g monoetanolamidu repkových mastných kyselín oxyetyluje s 355 g etylénoxidu. Vzniklý produkt je kvapalina, ktorá má pri 30 °C index lomu 1,4738; hustotu 1,013,3 kg.m⁻³; viskozitu 158,7 mPa.s. 87,2 % hmot. produktu tvoria deriváty alkanolamidov mastných kyselín s etylénoxidom, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C₁₄ až C₂₀ s mol. hmotnosťou max. 312,5 a 4,6 % hmot. tvoria deriváty alkanolamidov mastných kyselín s etylénoxidom, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C₂₂ s jednou dvojnou väzbou o mol. hmotnosti max. 350 a 8,2 % hmot. tvoria polyetylénglykoly.

U vzniklého produktu bola stanovená detergentná účinnosť a výsledky sú uvedené v príklade č. 9, tabuľka 3.

Príklad 4

Postupom popísaným v príklade 1 a zloženia východziech mastných kyselín repkového oleja, taktiež podľa príkladu 1 sa pripraví tenzid s 12 mólmí etylénoxidu tak, že 345 g monoetanolamidu repkových mastných kyselín sa oxyetyluje s 530 g etylénoxidu. Vzniklý produkt je kvapalina, ktorá má pri 30 °C index lomu 1,4731; hustotu 1,032,9 kg.m⁻³ a viskozitu 166 mPa.s. 82,2 proc. hmot. produktu tvoria deriváty alkanolamidov mastných kyselín s etylénoxidom, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca, charakterizovanú počtom atómov uhlíka C₁₄ až C₂₀ s mol. hmotnosťou max. 312,5 a 4,3 % hmot. tvoria deriváty alkanolamidov mastných kyselín s etylénoxidom, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C₂₂ s jednou dvojnou väzbou o mol. hmotnosti max. 350 a 13,5 % hmot. tvoria polyetylénglykoly.

U vzniklého produktu bola stanovená detergentná účinnosť a výsledky sú uvedené v príklade č. 9, tabuľka 3.

Príklad 5

Postupom popísaným v príklade 1 a zloženia východziech mastných kyselín repkového oleja, taktiež podľa príkladu 1 sa pripraví tenzid so 16 mólmí etylénoxidu tak,

že 345 g monoetanolamidu repkových mastných kyselín sa oxyetyluje s 705 g etylénoxidu. Vzniklý produkt je kvapalina, ktorá má pri 30 °C index lomu 1,4735; hustotu 1,049,0 kg.m⁻³; viskozitu 214 mPa.s. 73,1 proc. hmot. produktu tvoria deriváty alkanolamidov mastných kyselín s etylénoxidom, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C₁₄ až C₂₀ s mol. hmotnosťou max. 312,5 a 3,8 % hmot. tvoria deriváty alkanolamidov mastných kyselín s etylénoxidom, v ktorých majú kyseliny dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C₂₂ s jednou dvojnou väzbou o mol. hmotnosti max. 350 a 23,1 % hmot. tvoria polyetylénglykoly.

U vzniklého produktu bola stanovená detergentná účinnosť a výsledky sú uvedené v príklade č. 9, tabuľka 3.

Príklad 6

Postupom popísaným v príklade 1 a zloženia východziech mastných kyselín repkového oleja taktiež podľa príkladu 1 sa pripraví tenzid s 20 mólmí etylénoxidu tak, že 345 g monoetanolamidu repkových mastných kyselín sa oxyetyluje s 880 g etylénoxidu. Vzniklý produkt je kvapalina ktorá má pri 30 °C index lomu 1,4725; hustotu 1,056,7 kg.m⁻³; viskozitu 220 mPa.s. 70,3 proc. hmot. produktu tvoria deriváty alkanolamidov mastných kyselín s etylénoxidom, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C₁₄ až C₂₀ s mol. hmotnosťou max. 312,5 a 3,7 % hmot. tvoria deriváty alkanolamidov mastných kyselín s etylénoxidom, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C₂₂ a jednou dvojnou väzbou o mol. hmotnosti max. 350 a 26,0 % hmot. tvoria polyetylénglykoly.

U vzniklého produktu bola stanovená detergentná účinnosť a výsledky sú uvedené v príklade č. 9, tabuľka 3.

Príklad 7

Postupom popísaným v príklade 1 a zloženia východziech mastných kyselín repkového oleja taktiež podľa príkladu 1 sa pripraví tenzid s 8,7 mólmí propylénoxidu tak, že 345 g monoetanolamidu repkových mastných kyselín sa propoxyluje s 510 g propylénoxidu. Vzniklý produkt je kvapalina obsahujúca 60 % hmot. viazaného propylénoxidu. 87,2 % hmot. produktu tvoria deriváty alkanolamidov mastných kyselín s propylénoxidom, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C₁₄ až C₂₀ s mol. hmotnosťou max. 312,5 a 4,6 % hmot. tvoria deriváty alkanolamidov mastných kyselín s propylénoxidom, v ktorých kyseliny majú dĺžku al-

kylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C_{22} s jednou dvojnou väzbou o mol. hmotnosti max. 350 a 8,2 % hmot. tvoria polyglykoly. Odpeňovacia účinnosť stanovená podľa metódy popísanej v čs. AO 236 099 je 67,6 %.

Príklad 8

Pre porovnanie sa pripraví tenzidy postupom podľa príkladu 1 oxyetyláciou monoetanolamidov repkových masných kyselín so 4 až 20 mólmí etylénoxidu, pričom ale východzie kyseliny pochádzali z tzv. klasickej odrody repky s vyšším obsahom kys. erukovej a mali nasledovné zloženie uvádzané v % hmot.:

kyselina palmitová	7,0
kyselina štearová	1,5
kyselina olejová	13,5
kyselina linolová	14,0
kyselina linolénová	8,0
kyselina eruková	47,0
ostatné kyseliny C_{14} až C_{20}	9,0

Obsah voľných polyglykolov je na rovnakej úrovni, ako u tenzidov pripravených po-

dľa príkladov 1 až 6. Takto pripravené tenzidy sú pastovité až pevné látky.

Príklad 9

Stanovená bola práca účinnosť vzorkov pripravených podľa príkladu 1 až 8, pričom boli porovnané práce účinnosti tenzidov pripravených oxyetyláciou monoetanolamidov masných kyselín pripravených z tzv. klasickej odrody repky s vysokým obsahom kyseliny erukovej so vzorkami pripravenými oxyetyláciou monoetanolamidov masných kyselín pripravených z nových odrod repky s nízkym podielom kyseliny erukovej. Skúška práce účinnosti bola robená na doprovodnej tkanine zo 100 %-nej bavlny, ktorá bola umelo zašpinená. Doba prania 30 minút, teplota 60 a 90 °C, voda destilovaná. Skúšaná bola základná detergentná účinnosť ($0,75 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ tenzidu podľa príkladu + 1,5 g síranu sodného) a účinnosť v štandardnom detergente (15 % hmot. aktívnej látky). Ako výsledky práce účinnosti sa uvádzajú optické remisie zašpinenej tkaniny po praní, pričom pôvodná remisia textilných materiálov je 11,9 %.

Výsledky práce účinnosti v % udáva tabuľka 3.

Tabuľka 3

Tenzid	n	Základná detergentná účinnosť		Účinnosť v štandard. detergente	
		60 °C	90 °C	60 °C	90 °C
Podľa vynálezu príklad 1	4	24,3	30,0	35,0	41,3
Podľa vynálezu príklad 2	6	29,7	34,2	40,0	45,0
Podľa vynálezu príklad 3	8	33,5	38,0	43,9	48,3
Podľa vynálezu príklad 4	12	37,2	41,8	47,6	52,0
Podľa vynálezu príklad 5	16	37,9	42,0	48,0	52,9
Podľa vynálezu príklad 6	20	35,1	39,3	45,5	50,3
Podľa príkladu 8	4	20,2	25,2	30,1	36,7
	6	25,8	30,1	36,2	40,3
	8	30,1	33,2	39,9	44,0
	12	33,6	37,1	42,9	47,0
	16	35,2	39,1	45,8	49,5
	20	36,0	39,0	46,3	50,0

pričom „n“ znamená počet mólov naviazaného etylénoxidu na jeden mól monoetanolamidu masných kyselín repkového oleja.

Z výsledkov práce účinnosti je vidieť, že

tenzidy pripravené podľa tohto vynálezu sú účinnejšie, ako tenzidy pripravené zo surovín tzv. klasickej repky s vysokým obsahom kyseliny erukovej.

PREDMET VYNÁLEZU

Tenzid na báze alkylénoxidovaných alkanolamidov mastných kyselín rastlinného pôvodu, vyznačujúci sa tým, že pozostáva zo 70 až 90 % hmot. derivátov alkanolamidov mastných kyselín s alkylénoxidom so stupňom alkylénoxidácie 4 až 25 mólov alkylénoxidu na jeden mól alkanolamidu, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C_{14} až C_{20} s mol. hmotnosťou max. 312,5 a

3 až 5 % hmot. derivátov alkanolamidov mastných kyselín s alkylénoxidom so stupňom alkylénoxidácie 4 až 25 mólov alkylénoxidu na jeden mól alkanolamidu, v ktorých kyseliny majú dĺžku alkylového reťazca charakterizovanú počtom atómov uhlíka C_{22} s jednou dvojnou väzbou o mol. hmotnosti max. 350 a zvyšok tvoria vedľajšie produkty reakcie, najmä polyglykoly.