



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

264 704

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 11 D 1/14
C 11 D 1/70

(22) Prihlášené 15 03 86

(21) PV 1802-86.R

(40) Zverejnené 15 11 88

(45) Vydané 15 12 89

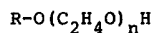
(75)

Autor vynálezu

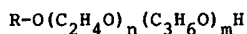
PAULOVICH MILAN ing., ČULÁK LADISLAV ing., PRIEVIDZA,
KRÁLIK MILAN ing., NIEPEL VILIAM ing., ŽILINA,
PRUŽINCOVÁ LUCIA, KRÁL BOHUMIL ing. CSc., PRIEVIDZA

(54) Zmáčadlo so zníženou penivosťou účinné v širokom rozmedzí pH

(57) Zmáčadlo so zníženou penivosťou účinné v širokom rozmedzí pH, ktoré obsahuje 60 až 94,9 % hmot. tenzidovej zložky pozostávajúcej zo 40 až 80 % hmot. tenzidu vzorca:



a z 20 až 60 % hmot. tenzidu vzorca:



5 až 30 % hmot. diólu a/alebo triólu s mol. hmotnosťou 76 až 94 g.mol⁻¹ a 0,1 až 20 % hmot. vody, pričom

R znamená alkyl a/alebo alkylaryl o počte atómov uhlíka v alkylovom reťazci 8 až 16, n znamená celé číslo 5 až 15 a m znamená celé číslo 3 až 18.

Je ho možno využiť najmä v textilnom priemysle.

Vynález sa týka zmáčadla so zníženou penivosťou, ktoré je účinné v širokom rozmedzí pH a majúce teplotu tuhnutia pod 0°C , vhodného najmä pre použitie v zušľachtovacích procesoch v textilnom priemysle.

V súčasnej dobe je len veľmi málo odvetví národného hospodárstva, kde sa nepoužívajú tenzidy - látky, ktoré v dôsledku svojej špecifickej štruktúry uľahčujú a urýchľujú niektoré fyzikálne a chemické deje na fázovom rozhraní. Tenzidy sa používajú v geologickom prieskume, pri ťažbe a spracovaní ropy a rúd, v kovospracujúcom priemysle, v stavebníctve, v celulózovo-papierníckom priemysle, pri výrobe usní a kožušín, vo farmácii a kozmetike, pri výrobe a spracovaní plastických hmôt, v textilnom priemysle, v poľnohospodárstve, v potravinárskom priemysle, ako aj v prostriedkoch bytovej chémie. Charakteristickou vlastnosťou tenzidov je, že sú povrchovoaktívne, adsorbujú sa v roztoku na fázovom rozhraní, čím vzniká povrchový film. To má za následok zníženie povrchového napätia daného roztoku, oproti povrchovému napätiu rozpúšťadla.

V technickej praxi majú často povrchové javy rozhodujúcu úlohu v určitom technologickom procese. Sú to napr. operácie: adsorpcia, flokulácia, vytváranie disperzií, suspenzií, emulzií, pien, zmáčanie, pranie, čistenie, mazanie, solubilizácia, heterogenná katalýza a mnohé ďalšie. Podľa špecifického pôsobenia pri určitej technologickej operácii sa príslušné tenzidy označujú ako dispergátory, solubilizátory, emulgátory, peniče, zmáčadlá, detergenty a pod.

Dôležitou skupinou tenzidov sú zmáčadlá, ktoré sa používajú v mnohých zušľachtovacích procesoch, kde sa pracuje vo vodnom prostredí. Pod zmáčaním sa všeobecne rozumie vytváranie nového fázového rozhrania tuhej a kvapalnej fázy na mieste pôvodného fázového rozhrania tuhej a plynnej fázy. Ide o zložitý jav, ktorý závisí od mnohých faktorov, z ktorých rozhodujúce sú najmä: povrchové napätie kvapaliny, charakter fyzikálnej a chemickej štruktúry povrchu tuhej fázy, difúzia, adhézia, teplota, koncentrácia tenzidu a pod.

Zmäčadlá sa okrem textilného priemyslu, ktorý je ich najväčším spotrebiteľom, používajú aj v strojárstve (napr. pri galvanickom pokovovaní), v chemickom priemysle (pri výrobe prostriedkov na ochranu rastlín), pri výrobe usní a kožušín (napr. pri namáčaní), ako aj v ďalších odvetviach.

Doteraz bolo vyvinutých veľa zlúčenín, ktoré majú zmáčacie vlastnosti. Zo syntetických tenzidov k najstarším patrila olej na tureckú červeň (alkalická soľ čiastočne sulfátovaného ricínového oleja). Vývoj pokračoval k ďalším zmáčadlám aniónového typu, sulfátovaným esterom kyseliny ricínovej, sulfátovaným amidom a sulfonamidom nenasýtených mastných kyselín. Ďalej sem patria sulfátované produkty primárnych, ako aj sekundárnych mastných alkoholov, ako aj alkalické soli alkylnaftalénsulfokyselín. Veľmi dobrú zmáčacu účinnosť majú alkylsulfoestery kyseliny jantárovej s alkylovým reťazcom, ktorý obsahuje 6-8 atómov uhlíka.

Uvedené tenzidy patria do skupiny aniónových tenzidov. Majú veľmi dobrú zmáčacu účinnosť, majú však aj niektoré negatívne vlastnosti ako je vysoká penivosť, v niektorých prípadoch zlá znášanlivosť s inými zložkami zušľachtovacích kúpeľov, prípadne horšia stálosť najmä v alkalickom prostredí. Z týchto dôvodov sa čoraz viac používajú neiónové tenzidy, väčšinou na báze reakčných produktov alkylénoxidov s vyššími mastnými alkoholmi, alkylfenolmi, alkanolamidmi a pod. Majú o niečo nižšiu zmáčacu účinnosť, majú však lepšiu znášanlivosť a vo všeobecnosti nižšiu penivosť ako aniónové tenzidy.

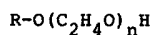
Z konkrétnych príkladov možno uviesť zmáčadlo podľa NSR pat. prihl. 2 030 131, ktoré je reakčným produktom C_{10} až C_{14} alkoholu s oxiránom, málo penivé zmáčadlo podľa NSR pat. 2 126 918 a jap. pat. 74 127 951 na báze reakčných produktov vyšších alkoholov resp. alkylfenolov s alkylénoxidmi a styrénoxidom. Nepeniace zmáčadlo pre pranie resp. farbenie textílií podľa NSR pat. 2 213 383 je reakčný produkt 5 až 8 mólův oxiránu s 1 móľom C_{14} až C_{18} diólu. Z ďalších produktov s podobnými vlastnosťami možno uviesť oxyalkylované alkanolamidy vyšších mastných kyselín podľa ZSSR A. O. 427 002. Vysokú zmáčacu účinnosť pri veľmi nízkej penivosti

má zmáčací prostriedok na báze esterov alkylpolyglykoléterov s parafínmonokarbónovými kyselinami podľa ČSSR A. O. 193 967.

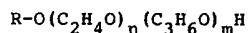
V súčasnej dobe sa od zmáčacieho prostriedku pre textilný priemysel vyžadujú okrem dobrej zmáčacej účinnosti a nízkej penivosti aj ďalšie vlastnosti, najmä stálosť a dobrá rozpustnosť v alkalických aj kyslých roztokoch a tiež vysoká účinnosť v širokom rozmedzí pH a v neposlednom rade dobrá manipulovateľnosť. Pri koncipovaní moderného univerzálneho zmáčadla sa najčastejšie používajú aniónové a neiónové tenzidy, prípadne ich zmesi. Zmáčadlo s vysokou účinnosťou, nízkou penivosťou a stálosťou voči alkáliám pri vyššej teplote podľa ČSSR A. O. 190 937 je založené na báze sulfátovaných odpadových produktov z výroby 2-etylhexanolu. Z neiónových produktov možno uviesť zmáčadlo podľa Europ. pat. appl. 51 878 (Union Carbide Corp.) na báze oxyalkylovaných alkoholov, ako aj tenzid podľa Europ. pat. appl. 36 550 (BASF A. G.), ktorého účinnou zložkou je adukt masného alkoholu s oxiránom, polyoxyetylénový reťazec má ukončený propylénoxidom, resp. tenzid podľa USA pat. 3 539 518, v ktorom je polyoxyetylénový reťazec alkylpolyglykoléteri ukončený acylovou skupinou.

Nedostatkom uvádzaných látok je to, že majú pomerne vysokú penivosť, resp. ich zmáčacia účinnosť v alkalických kúpeľoch je nízka. Zmáčadlá na báze aniónových tenzidov, najmä 2-ethylhexylsulfonjantarátu aj napriek tomu, že sú považované za najúčinnnejšie zmáčadlá majú v neutrálnom prostredí vysokú penivosť a v alkalickom prostredí sa už pri koncentrácii 10 g.l^{-1} NaOH rozkladajú a nedajú sa použiť.

Uvedené nedostatky v tejto oblasti do značnej miery odstraňuje zmáčadlo so zníženou penivosťou, účinne v širokom rozmedzí pH vyznačené tým, že obsahuje 60 až 94,9 % hmot. tenzidovej zložky pozostávajúcej zo 40 až 80 % hmot. tenzidu vzorca:



a z 20 až 60 % hmot. tenzidu vzorca:



5 až 30 % hmot. diolu a/alebo triolu s mol. hmotnosťou 76 až 94 g.mol^{-1} a 0,1 až 20 % hmot. vody, pričom:

- R znamená alkyl a/alebo alkylaryl o počte atómov uhlíka v alkylovom reťazci 8 až 16
- n znamená celé číslo 5 až 15
- m znamená celé číslo 3 až 18

Zmáčadlo možno podľa potreby riediť vodou, organickými rozpúšťadlami alebo kombinovať s inými tenzidmi bez rozdielu iónovosti. Zmáčadlo upravené diólom a/alebo triólom má nižšiu teplotu tuhnutia, takže nie sú problémy pri jeho dávkovaní a príprave pracovných roztokov ani v zimnom období. Z uvedených dôvodov je využitie tohto zmáčadla v prevádzkovej praxi výhodné z hľadiska nižšej spotreby tepelnej energie. Ako diól a/alebo triól sa osvedčil 1,2-propylénglykol a glycerín. Monoetylénglykol a dietylénglykol sa nedoporučuje pre ich toxické vlastnosti. Nižšie polyetylénglykoly tiež nie sú vhodné pre nižší efekt zníženia teploty tuhnutia.

Výhodou zmáčadla so zníženou penivosťou, účinného v širokom rozmedzí pH podľa vynálezu je najmä nízka penivosť, dobrá rozpustnosť vo vode a stálosť v neutrálnych, alkalických aj kyslých roztokoch, ako aj vysoká zmáčacia účinnosť nielen v neutrálnych ale aj v kyslých a alkalických roztokoch. Pod pojmom široké rozmedzie pH rozumieme pH od hodnoty 1 až 13. Výhodou je súčasné dosiahnutie synergického efektu kombináciou jednotlivých zložiek tenzidov, priaznivo ovplyvňujúce aplikačné vlastnosti. Tento jav, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

P r í k l a d 1

Homogenizáciou pri 60 °C pripravila sa zmes tenzidov pozostávajúca z 50 % hmot. nonylfenolu s 10 móľmi oxiránu a 50 % hmot. nonylfenolu s 10 móľmi oxiránu, na ktorý bolo ďalej naviazané 12 móľov metyloxiránu. Vzniklý koncentrát sa upravil s 30 % hmot. 1,2-propylénglykolu a 10 % hmot. vody na obsah účinných látok 60 % hmot.

Zmäčacia účinnosť sa stanovila v destilovanej vode a vo vode obsahujúcej 30 g.l⁻¹ NaOH podľa ON 66 6129. Meral sa čas zmáčania bavlnených krúžkov pri konc. zmáčadla 1 g.l⁻¹. Čím nižší čas zmáčania, tým je vyššia zmáčacia účinnosť. Penivosť sa stanovila pri 20 °C a konc. prípravku 1 g.l⁻¹ metódou opísanou v ČSSR A. O. 208 350. Penivosť roztoku bola 125 %, čas zmáčania v destilovanej vode bol 16,5 sek. a v roztoku NaOH o konc. 30 g.l⁻¹ bol 142,3 sek. V kyslom prostredí o konc. 4,5 g.l⁻¹ 98 %-nej kyseliny sírovej bol čas zmáčania 21,0 sek. Teplota tuhnutia bola mínus 15 °C. Pre porovnanie 2-etylhexylsulfojantarán sodný mal za týchto podmienok penivosť 274 %, čas zmáčania v destilovanej vode 17,1 sek. a v NaOH o konc. 30 g.l⁻¹ stratil účinnosť zmáčadla, nakoľko nastal jeho rozklad.

P r í k l a d 2

Pripravili sa zmesi z nasledovných základných zložiek tenzidov:

- A - nonylfenol s 10 móľmi oxiránu
- B - nonylfenol s 10 móľmi oxiránu plus 12 móľov metyloxiránu
- C - nonylfenol s 10 móľmi oxiránu plus 15 móľov metyloxiránu

zmes číslo	tenzid (% hmot.)			penivosť (%)	čas zmáčania v sek., konc. 1 g.l ⁻¹			pomer časov zmáčania v NaOH o konc. 30 g.l ⁻¹ teoretické/ namerané
	A	B	C		v H ₂ O	v NaOH o konc. 30 g.l ⁻¹ namera- né	teore- tické	
1	100	-	-	178	22,3	33,8	33,8	1,0
2	90	10	-	146	-	38,1	99,0	2,6
3	80	20	-	140	18,0	26,5	164,0	6,2
4	70	30	-	135	-	30,4	229,0	7,5
5	50	50	-	125	16,5	142,0	360,0	2,5
6	20	80	-	93	17,0	352,0	555,0	1,6
7	-	100	-	17	22,0	686,3	686,3	1,0
8	100	-	-	178	22,3	33,8	33,8	1,0
9	90	-	10	155	-	38,2	138,2	3,6
10	80	-	20	141	20,7	30,1	242,7	8,0
11	70	-	30	134	-	32,9	347,1	10,2
12	50	-	50	114	19,5	39,4	556,0	14,1
13	20	-	80	80	39,6	385,0	869,4	2,2
14	-	-	100	8	75,9	1078,3	1078,3	1,0

Z príkladu 2 je vidieť, že zmiešaním zložky A so zložkou B, poťažne C penivosť pribúdajúcim zložky B a C klesá, čas zmáčania v destilovanej vode je okrem zmesi č. 13 lepšia, ako u základných zložiek a čas zmáčania v silne alkalickom prostredí v NaOH o konc. 30 g.l⁻¹ (pH = 12,6) je lepšia, ako teoretická hodnota. Maximálny synergický efekt sa prejaví pri pomere zložky A 70 až 80 % hmot. a 20 až 30 % hmot. zložky B a v druhom prípade pri pomere 50 až 80 % hmot. zložky A a 50 až 20 % hmot. zložky C.

P r í k l a d 3

Pripravená bola zmes tenzidov pozostávajúca zo 40 % hmot. nonylfenolu s 9 móľmi oxiránu

a zo 60 % hmot. mastného alkoholu o počte atómov uhlíka 12 až 15 s 10 móľmi oxiránu a 7 móľmi metyloxiránu. 90 % hmot. zmesi koncentráту tenzidov bolo upravené s 5 % hmot., 1,2-propylén-glykolu a 5 % hmot. vody. Takto pripravené zmáčadlo malo podľa podmienok uvedených v príklade 1 penivosť 125,0 %, čas zmáčania vo vode 31,9 sek. a v NaOH o konc. 30 g.l⁻¹ 41,0 sek. Teplota tuhnutia bola mínus 5 °C.

P r í k l a d 4

Pripravená bola zmes tenzidov pozostávajúca z 80 % hmot. mastného alkoholu o počte atómov uhlíka 12 až 15 s 10 móľmi oxiránu a 7 móľmi metyloxiránu a 20 % hmot. nonylfenolu s 9 móľmi oxiránu. 80 % hmot. koncentrátu sa upravilo s 19,9 % hmot. 1,2 propylénglykolu a 0,1 % hmot. vody. Takto pripravené zmáčadlo malo podľa podmienok uvedených v príklade 1 penivosť 145,0 %, čas zmáčania vo vode 17,8 sek. a v NaOH o konc. 30 g.l⁻¹ 44,2 sek. Teplota tuhnutia bola mínus 12 °C.

P r í k l a d 5

Pripravená bola zmes tenzidov pozostávajúca z 50 % hmot. oktylfenolu s 15 móľmi oxiránu s 50 % hmot. nonylfenolu s 15 móľmi oxiránu a 18 móľmi metyloxiránu. 70 % hmot. koncentrátu sa upravilo s 29,5 % hmot. dipropylénglykolu a 0,5 % hmot. vody. Takto pripravené zmáčadlo malo podľa podmienok uvedených v príklade 1 penivosť 117,0 %, čas zmáčania vo vode 23,7 sek. a v NaOH o konc. 30 g.l⁻¹ 31,5 sek. Teplota tuhnutia bola mínus 12 °C.

P r í k l a d 6

Pripravená bola zmes tenzidov pozostávajúca zo 70 % hmot. mastného alkoholu s počtom atómov uhlíka 13 až 15 s 10 móľmi oxiránu a 30 % hmot. mastného alkoholu s počtom atómov uhlíka 13 až 15 s 10 móľmi oxiránu a 7 móľmi metyloxiránu. 60 % hmot. koncentrátu sa upravilo s 20 % hmot. zmesi glykolov pozostávajúcej z 1 dielu 1,2 propylénglykolu a jedného dielu dipropylénglykolu a s 20 % hmot. vody. Takto pripravené zmáčadlo malo podľa podmienok uvedených v príklade 1 penivosť 148,0 %, čas zmáčania vo vode 37,8 sek. a v NaOH o konc. 30 g.l⁻¹ 53,8 sek. Teplota tuhnutia bola mínus 13 °C.

P r í k l a d 7

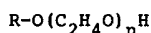
Pripravená bola zmes tenzidov pozostávajúca zo 60 % hmot. nonylfenolu s 5 móľmi oxiránu a 40 % hmot. nonylfenolu s 9 móľmi oxiránu a 3 móľmi metyloxiránu. 94,9 % hmot. koncentrátu bolo upravené s 5 % hmot. glycerínu a 0,1 % hmot. vody. Takto pripravené zmáčadlo malo podľa podmienok uvedených v príklade 1 penivosť 32,0 %, čas zmáčania vo vode 126,9 sek. a v NaOH o konc. 30 g.l⁻¹ 329,2 sek. Teplota tuhnutia bola mínus 5 °C.

P r í k l a d 8

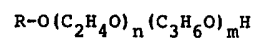
Pripravené bolo zmáčadlo podľa príkladu 3, lenže namiesto mastného alkoholu o počte atómov uhlíka 12 až 15 bol použitý mastný alkohol o počte atómov uhlíka 12 až 18. Hodnoty penivosti, času zmáčania a teploty tuhnutia boli na rovnakej úrovni ako v príklade 3.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Zmäčadlo so zníženou penivosťou účinné v širokom rozmedzí pH vyznačené tým, že obsahuje 60 až 94,9 % hmot. tenzidovej zložky pozostávajúcej zo 40 až 80 % hmot. tenzidu vzorca:



a z 20 až 60 % hmot. tenzidu vzorca:



5 až 30 % mol. diólu a/alebo triólu s mol. hmotnosťou 76 až 94 g.mol⁻¹ a 0,1 až 20 % hmot. vody, pričom

R znamená alkyl a/alebo alkylaryl o počte atómov uhlíka v alkylovom reťazci 8 až 16

n znamená celé číslo 5 až 15

m znamená celé číslo 3 až 18.