



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238 546

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 03 84
(21) PV 2217-84

(51) Int. Cl.¹
C 11 D 1/62

(40) Zveřejněno 16 04 85

(45) Vydáno 01 11 87

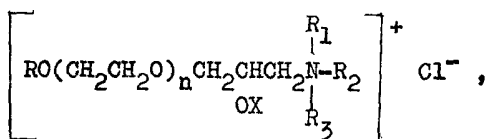
(75)
Autor vynálezu

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

(54)

Kationaktivní tenzid

Kationaktivní tenzid, určený převážně pro přípravu prostředků se změkčující, antistatickou a antimikrobiální účinností. Kationaktivní tenzid, připravený na bázi oxetylovaného alifatického alkoholu, epichlorhydrinu a terciálního alifatického aminu, je tvořen hmotnostně 20 až 60 % kvarterní amoniové soli obecného vzorce

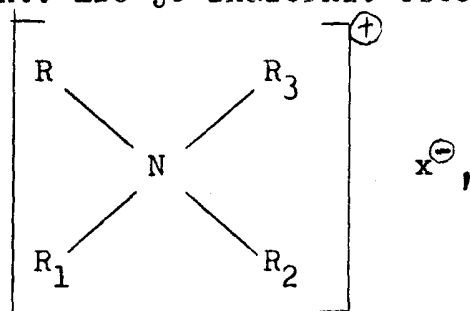


kde R značí alkyl se 4 až 22 atomy uhlíku v řetězci, n značí 2 až 10, X je ze 60 až 95 % vodík a z 5 až 40 % skupina
 $\left(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O} \right)_m \text{H}$
 CH_2Cl

kde m značí 1 až 3, R₁, 2, 3 je alkyl s počtem uhlíků 1 až 4 a nebo hydroxyalkyl se 2 až 4 atomy uhlíku a 40 až 80 % vody. Kationaktivní tenzid ve formě 20 až 60 % vodných roztoků tvoří vodojasné až světležluté roztoky, neomezeně stálé.

Vynález se týká kationaktivního tenzidu, určeného převážně pro přípravu prostředků se změkčující, antistatickou a antimikrobiální účinností, připraveného na bázi oxetylovaného alifatického alkoholu, epichlorhydrinu a terciárního alifatického aminu.

Kvarterní amoniové sloučeniny jsou ionogenní, kationaktivně disociující tenzidy a jsou velmi důležitou skupinou látek. Jejich hydrofobní část molekuly je součástí kationtu, jenž je prakticky vždy amoniový, většinou kvarterní, výjimečně jiný oniový 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, popřípadě aralkylové skupině. $\text{R}_{1,2,3}$ je alkyl, aryl, respektive H, x^- je hydrofilní část, přičemž aniont může být následující povahy:

Cl^- , Br^- , I^- , $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$, CH_3COO^- , OH^- .

Použití těchto sloučenin je značně rozšířené a rozmanité. Kationaktivní tenzidy snižují účinně povrchové napětí a vykazují smáčecí, emulgační a dispergační vlastnosti. Používají se například v textilním průmyslu jako egalizační prostředky, změkčovadla, dispergační činidla, při zušlechťování textilu. Některé typy těchto látek vykazují výrazné antimikrobní vlastnosti, takže se používají jako antiseptika, baktericidy, fungicidy a desodoranty v koncentracích 0,03 až 1 %.

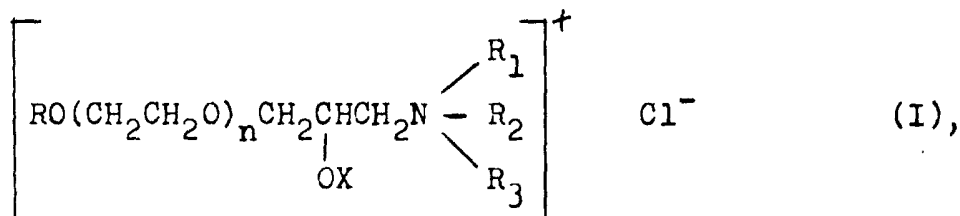
Hlavními surovinami pro výrobu kationaktivních tensidů jsou mastné aminy, etoxylované mastné aminy, petrochemické alkylationy, C_{12} až C_{18} alkylhalogenidy, mastné kyseliny, alkanolaminy, nízkomole-

kulární aminy, pyridin, etylendiamin, polyalkylenaminy, akrylonitril, benzylchlorid, xylylchlorid.

Převážná část kationaktivních tenzidů se dosud vyrábí z mastných aminů, které se připravují z mastných kyselin živočišných a rostlinných tuků, hlavně loje a kokosového oleje. Výroba aminu touto cestou je vysoce náročná na zařízení. Z mastné kyseliny se nejprve musí reakcí s amoniakem za tlaku a vysoké teploty při použití dehydratačního katalyzátoru připravit nitril, který se dále v autoklávu katalytickou hydrogenací vodíkem převede na příslušný primární amin, který se metylací převede na terciární amin a potom se musí přečistit vakuovou destilací. Čistý terciární amin lze teprve kvarternizovat vhodným kvarternizačním činidlem, například benzylchloridem. Jedním z nejvíce ve světě rozšířeným a vyráběným kationaktivním tenzidem je distearyl-dimetyl-amoniumchlorid, který se používá jako změkčující a antistatický přípravek pro textilní materiály. Vyrábí se z distearylaminu metylací a následnou kvarternizací metylchloridem. V poslední době nabyla na významu příprava kationaktivních tenzidů z petrochemických surovin, to je z petrochemických aminů. Při výrobě petrochemických alkylaminů se nejčastěji vychází z olefinů, které se převedou na alkylhalogenidy, které reakcí s amoniakem nebo sekundárními krátkými alifatickými aminy poskytnou příslušné alkylaminy nebo di-alkylaminy.

Velkým nedostatkem všech výše uvedených příprav kvarterních amoniových solí je jejich složitá, většinou víceúrovňová a technologicky náročná příprava.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje kationaktivní tenzid podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že je tvořen 20 až 60 %, s výhodou 25 až 40 % kvarterní amoniové soli typu I obecného vzorce



kde R značí alkyl se 4 až 22 atomy uhlíku v řetězci, s výhodou 10 až 18 atomů uhlíku v řetězci, X je z 60 až 95 % vodík a z 5 až 40 % skupina $\text{-(CH}_2\text{-CH-O-)}_m \text{H}$,
 CH_2Cl

kde $m = 1$ až 3 , n je 2 až 10 a $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ je alkyl s počtem uhlíku 1 až 4 nebo hydroxyalkyl se 2 až 4 atomy uhlíku a 40 až 80 % vody.

Příklad 1

Podle dosud známého způsobu přípravy chlorhydrineterů byl za katalysy BF_3 v dietyleru nasazen ve 100% přebytku alifatický alkohol C_{12} až C_{15} , oxetylovaný 4,5 moly etylenoxidu o průměrné molekulové hmotnosti 400, ke kterému byl přikapán epichlorhydrin, za vzniku monochlorhydrineteru, který po vyisolování byl podroben kvarternizaci dimetylaminoetanolem ve vodném prostředí za vzniku kvarterní amoniové soli I, kde X je prakticky ze 100 % vodík, s obsahem 30 % účinné látky (produkt označen A). Obdobně byl na bázi alifatického alkoholu C_{12} až C_{15} , oxetylovaného 4,5 moly etylenoxidu a 100% přebytku epichlorhydrinu připraven dichlorhydrineter s menším obsahem trichlorhydrineteru, z kterého byla připravena kvarterní amoniová sůl I, kde X je prakticky ze 100 % skupina $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}^+\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ s obsahem

30 % účinné látky (produkt označen B). Z takto připravených produktů byla připravena směs 85 % produktu A a 15 % produktu B kvarterní amoniová sůl I s obsahem 30 % účinných látek, odpovídající směsi kvarterních amoniových solí podle našeho vynálezu. Z takto uměle připravenou směsí kvarterních amoniových solí byla provedena impregnace na materiálové vzorky materiálů z polyamidu (PAD), polyesteru (PES), polyakrylonitrilu (PAN) o rozměrech 30 krát 11 cm o koncentraci 0,4 g a 1,5 g účinné látky na 1 dm^3 aplikační lázně při teplotě 30°C , odmačknuto na Foulardu s přitlakem 45 kg/cm^2 , rychlostí posunu 3 m za minutu a fixováno na fixačním rámu při teplotě 120°C po dobu 3 minut. Z váhového přírůstku byl stanoven v % obsah účinné látky, zachycené na vlákne, který by se měl pohybovat v rozmezí 0,1 až 0,2 %. Po 24 hodinách klimatizace (60% relativní vlhkost, 25°C) se změřil Terraohmetrem BM 283 ve spojení s měřicí sondou, povrchový odpor tkanin, udávaný v Ohmech.

Po změření antistatické účinnosti byla stanovena omakem změkčující účinnost přípravku ve srovnání s neupraveným materiálem. Hodnocení změkčující účinnosti bylo provedeno 10 pracovníky, kteří měli praktické zkušenosti se stanovením stupně změkčení do následujících 5 stupňů hodnocení:

1	2	3	4	5
Vynikající změkčující účinnost	velice dobrá změkčující účinnost	dobrá změkčující účinnost	vyhovující změkčující účinnost	nevyhovující změkčující účinnost (neupravený ma- teriál)

Za výše popsaných podmínek impregnace byl aplikován dosud používaný distearyldimetylamonium chlorid v koncentraci 0,4 g a 1,5 g účinné látky na 1 dm³ aplikační lázně.

Baktericidní účinnost obou přípravků byla testována standardní suspenzní metodou. Jako testovací mikroby byly použity *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*. Z výsledků uvedených v přiložené tabulce jednoznačně vyplývá, že kvarterní amoniová sůl podle našeho vynálezu je srovnatelná s dosud používanými přípravky co do změkčující účinnosti, v antistatické a antimikrobiální účinnosti je kationaktivním přípravkům tohoto druhu nadřazena.

V tabulce I c značí koncentraci aktivní látky,
y značí hmotnostní podíl účinné látky na tkanině v %
R značí povrchový odpor tkanin
U značí změkčující účinnost, stanovenou výše uvedeným způsobem.

V tabulce II je uveden počet přežívajících jedinců. Počet jedinců je vyjádřen standardním způsobem počtem křížků. V našem případě je důležitá skutečnost, že již jeden křížek značí vysoký počet přežívajících jedinců a tedy nízkou baktericidní účinnost.

Tabulka I

Kvarterní amoniová sůl I	PAD		Materiál PES		PAN	
c/g.dm ⁻³	0,4	1,5	0,4	1,5	0,4	1,5
y	0,08	0,10	0,08	0,10	0,10	0,12
R/Ohm	5,3.10 ⁹	3,8.10 ⁸	6,2.10 ⁸	5,1.10 ⁷	8,0.10 ⁸	1,1.10 ⁸
U	2	1-2	3	2-3	3	2-3
Distearyl-dimetylamonium chlorid	PAD		PES		PAN	
c/g.dm ⁻³	0,4	1,5	0,4	1,5	0,4	1,5
y	0,08	0,10	0,08	0,10	0,11	0,12
R/Ohm	3,0.10 ¹²	2,0.10 ¹¹	5,0.10 ¹¹	8,5.10 ¹⁰	8,2.10 ¹¹	1,3.10 ¹¹
U	1-2	1	2	1-2	3	2-3
Neupravený materiál	PAD		PES		PAN	
R/Ohm	1,0.10 ¹³		6,5.10 ¹²		8,8.10 ¹²	
U	5		5		5	

Ze vzájemného srovnání aplikačních výsledků vyplývá, že kvarterní amoniová sůl I vykazuje poněkud nižší změkčovací účinek, což je však na druhé straně vyváženo jejím vynikajícím antistatickým účinkem již při nejnižší zkoušené koncentraci.

Tabulka II

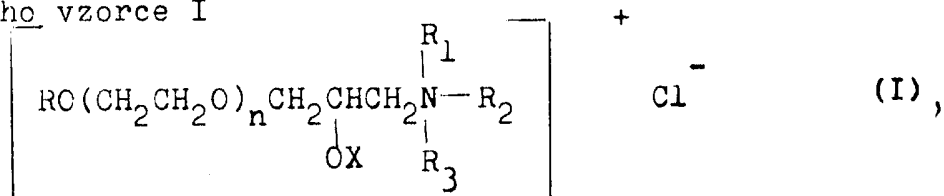
Hodnocení antimikrobní účinnosti obou přípravků při koncentraci 0,4 g účinné látky v 1 dm³ a době expozice 5 minut.

Zkoušený přípravek	Testovaný mikrob			
	Staphylo- coccus aureus	Escherichia coli	Pseudomo- nas aure- ginosa	Candida albicans
Kvarterní amoniová sůl I	1	0	3	1
Distearyldimetyl- amonium chlorid	+++	++++	+++++	+++
Kontrolní vzorek	+++++	+++++	+++++	+++++

Při použití kvarterní amoniové soli I o koncentraci 0,4 g účinné látky v 1 dm³ jsou po 5 minutové expozici prakticky všechny testované mikroby usmrceny.

U přípravku distearyldimetylamonium chloridu nebyla za stejných podmínek baktericidní účinnost prokázána.

Kationaktivní ~~tenzid~~ tenzid, určený převážně pro přípravu prostředků se změkčující, antistatickou a antimikrobiální účinností, připravený na bázi oxetylovaného alifatického alkoholu, epichlorhydrinu a terciárního alifatického aminu, vyznačený tím, že je tvořen hmotnostně 20 až 60 %, s výhodou 25 až 40 % kvarterní amoniové soli obecného vzorce I



kde R značí alkyl se 4 až 22, s výhodou 10 až 18 atomy uhlíku v řetězci, n je 2 až 10, X je z 60 až 95 % vodík a z 5 až 40 % skupina $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})_m\text{H}$, kde $m = 1$ až 3, $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ je alkyl s počtem uhlíku 1 až 4 a nebo hydroxyalkyl se 2 až 4 atomy uhlíku a 40 až 80 % vody.