



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239 963

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 03 84
(21) (PV 2210-84)

(51) Int. Cl.⁴
C 11 D 1/62

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 01 02 88

(75)

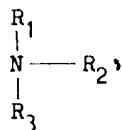
Autor vynálezu

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 alifatického alkoholu, epichlorhydrinu a terciárního alifatického aminu. Alifatický alkohol se 4 až 22 atomy uhlíku v řetězci se ponechá za přítomnosti kyseliny fluoroborité zreagovat s 1,0 až 1,5 ekvivalenty epichlorhydrinu při teplotě 90 až 150 °C, načež vzniklý meziprodukt se po naředění vodou při teplotě 80 až 110 °C kvarternizuje s terciárním aminem obecného vzorce

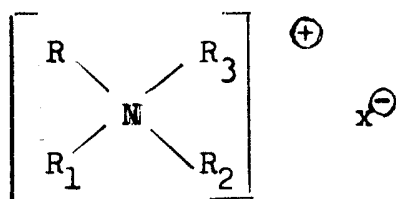


kde $R_{1,2,3}$ značí alkyl s počtem uhlíku 1 až 4 a nebo hydroxyalkyl se 2 až 4 atomy uhlíku. Kvarterní amoniové sloučeniny, připravené podle našeho postupu ve formě 20 až 60% vodných roztoků, tvoří vodojasné až světležluté, silně pěnící roztoky, neomezeně stálé.

239963

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

Kvarterní amoniové sloučeniny jsou ionogenní, kationaktivně disociující tensidy a jsou velmi důležitou skupinou látek. Jejich hydrofobní část molekuly je součástí kationu, 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, případně aralkylové skupiny.

$R_{1,2,3}$ je alkyl, aryl, respektive H, x^- je hydrofilní část, přičemž anion může být následující povahy:

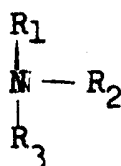
$Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $J^{\ominus}$, $CH_3OSO_3^{\ominus}$, $C_2H_5OSO_3^{\ominus}$, $CH_3COO^{\ominus}$, $OH^{\ominus}$.

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. Podle Japan Kokai 7564 206(1975) se halohydrinová sloučenina připravuje z 520 dílů oktanolu, na který se v kyselém prostředí za katalysy 2 dílů BF_3 v dietyleru při 60 až 70°C během 2 hodin na adduje 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.

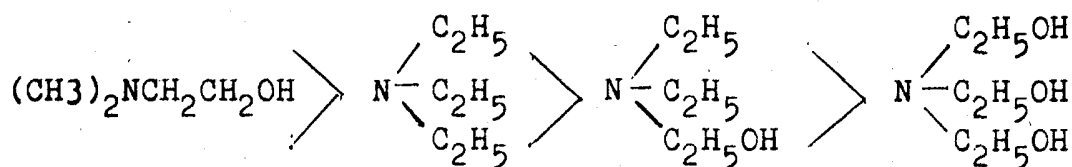
Reakce se provádí ve vodném prostředí za refluxu při 85 až 95°C po dobu 15 hodin za vzniku kvarterní amoniové soli. Obdobně reagují aminy $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$, $(C_2H_5)_2CH_2CH_2OH$, $(OHCH_2CH_2)_3N$.

Nevýhody dosud známého způsobu přípravy kvarterních amoniových solí tohoto typu odstraňuje způsob přípravy kvarterních amoniových solí na bázi alifatických alkoholů podle vynálezu, který spočívá v tom, že se alifatický alkohol se 4 až 22 atomy uhlíku v řetězci 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 alkoholu vyreaguje prakticky beze zbytku veškerý alifatický alkohol za vzniku mono-, di- a tri- chlorhydrineteru a reakční směs neobsahuje volný epichlorhydrin a odpadá tudíž obtížné oddělování nevyreagovaného alkoholu. Rovněž kvarternizace mono-, di- a tri- chlorhydrineterů 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

239 963

Do 1,5 l sulfonační baňky, opatřené kapačkou, teploměrem, zpětným chladičem a KPG míchadlem se předloží 133,5 g směsného alifatického alkoholu C_6 až C_{10} o průměrné molekulové hmotnosti 130 až 137. Přidá se 1 g vodného roztoku 40% kyseliny fluoroborité, vyhřeje na 98°C , načež se z kapačky přikapává epichlorhydrin tak, aby se teplota reakční směsi držela v rozmezí 110 až 125°C . Po vydávkování 103,5 g epichlorhydrinu (trvá zhruba 1 hodinu) se doreaguje za stálého míchání další 1 hodinu při 110°C . Po přidavku 316 g vody se směs reakčního produktu s vodou vyhřeje na 90°C , načež se z kapačky vydávkuje během 15 minut 94 g dimetylaminoetanolu. Po 1 hodině míchání při 90 až 95°C se získá čirý, vodojasný, světle žlutý roztok. Produkt se zhodnoty pH 9 až 10, způsobené přítomností malého množství nezreagovaného dimetylaminoetanolu, upraví přídavkem 3 g kyseliny octové na hodnotu pH 6 až 7.

Získá se 651 g čirého produktu s obsahem 50 % účinné látky, který poskytuje při ředění vodou čiré, silně pěnicí roztoky.

Příklad 2

Do 1,5 l sulfonační baňky, opatřené kapačkou, teploměrem, zpětným chladičem a KPG míchadlem se předloží 210 g směsného alifatického alkoholu C_{12} až C_{18} o průměrné molekulové hmotnosti 204 až 216. Přidá se 1 g 40% kyseliny fluoroborité, vyhřeje na 100°C , načež se přikapává epichlorhydrin takovou rychlostí, aby se teplota reakční směsi držela v rozmezí 110 až 120°C . Po vydávkování 103,5 g epichlorhydrinu, které trvá asi 1 hodinu, se reakční směs ponechá doreagovat při 110°C další 1 hodinu. Reakční meziprodukt se zředí 940 g vody, vyhřeje na 90°C načež se započne s dávkováním dimetylaminoetanolu. Nadávkování veškerého množství 94 g dimetylaminoetanolu (zhruba 5% přebytek) trvá asi 15 minut. Po 1 hodině kvarternizace při teplotě 90 až 102°C se získá čirý, vodojasný, světle žlutý roztok s obsahem 30 % účinné látky. Produkt se z hodnoty pH 9 až 10 upraví na hodnotu pH 6 až 7 přídavkem 4,5 g koncentrované kyseliny octové.

Získá se 1 353 g čirého produktu s obsahem 30 % účinné látky, která poskytuje při ředění vodou, čiré, silně pěnicí roztoky.

Příklad 3

Do 1,5 l sulfonační baňky opatřené kapačkou, teploměrem, zpětným chladičem a KPG míchadlem se předloží 130 g 2-etylhexanolu a přidá 1 g 40% kyseliny fluoroborité. Po vyhřátí na 110°C

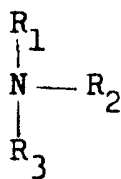
se přikapává epichlorhydrin takovou rychlostí, aby se teplota držela v rozmezí 110 až 120°C. Po vydávkování 103,5 g epichlorhydrinu se reakční směs ponechá doreagovat při 110°C za míchání 1 hodinu. K reakčnímu meziprojektu se přidá 313 g vody, vyhřeje na 90°C, načež se započne s dávkováním dimetylaminoetanolu. Po nadávkování 94 g dimetylaminoetanolu, které trvá asi 15 minut, se ponechá reakční směs kvarternizovat při 90 až 102°C. Přídavkem 3,5 g koncentrované kyseliny octové se upraví pH na hodnotu 6 až 7.

Získá se 645 g čirého produktu s obsahem 50 % účinné látky, který poskytuje při ředění vodou čiré, silně pěnicí roztoky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

239 963

Způsob přípravy kvarterních amoniových solí na bazi alifatických alkoholů, vyznačený tím, že se alifatický alkohol se 4 až 22 atomy uhlíku v řetězci 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.