



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.04.77 (P. 197222)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.78

Opis patentowy opublikowano: 20.06.1981

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Ministerstwo Inżynierii

Int. Cl.² C11D 1/72

Twórcy wynalazku: Jan Szymanowski, Ireneusz Miesiąc

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

Środek powierzchniowo czynny

1
Przedmiotem wynalazku jest środek powierzchniowo czynny, który obok typowych składników w postaci rozpuszczalnika, wypełniacza, nośnika lub substancji stosowanych zwykle w tego rodzaju środkach, zawiera nowy syntetyczny detergent będący pochodną polioksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych i alkilofenoli.

Szeroko znane i stosowane jako środki powierzchniowo czynne są polioksyetylenowane alkohole i alkilofenole. Znane są również ich pochodne uzyskane na przykład na drodze siarczanowania, fosforylowania czy reakcji z kwasem chlorooctowym. Środki tego typu znajdują różnorodne zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarki, a ich znaczenie ciągle rośnie.

W literaturze opisane są również pochodne polioksyetylenowane będące symetrycznymi estrami poliglikoli. Uzyskuje się je albo w wyniku bezpośredniej estryfikacji poliglikoli kwasami tłuszczowymi, albo w procesie polioksyetylenowania kwasów tłuszczowych, gdzie stanowią wówczas niepożądany produkt uboczny. Dotychczas produkty tego typu nie znalazły większego zastosowania, co głównie związane jest z trudnościami ich otrzymywania w stanie czystym. Polioksyetylenowane pochodne charakteryzują się bowiem dużą wrażliwością na podwyższoną temperaturę i już w temperaturze 150 do 170°C ulegają termicznemu rozkładowi. Stąd uzyskane produkty są ciemne, co ogranicza możliwość ich zastosowania.

Obecnie stwierdzono, że nowe estry polioksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych i polioksyetylenowanych alkilofenoli o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza resztę alkilową nasyconą lub nienasyconą, prostolaniczną

2
lub rozgałęzioną zawierającą od 4 do 30 atomów węgla; albo resztę alkilofenylową, której alkil prostolaniczny lub rozgałęziony, nasycony lub nienasycony zawiera 1 do 18 atomów węgla; R₂ oznacza resztę alkilową nasyconą lub nienasyconą, prostolaniczną lub rozgałęzioną, zawierającą od 1 do 30 atomów węgla; n – liczbę całkowitą od 1 do 30, nadają się jako składniki do środków powierzchniowo czynnych zwłaszcza dyspersatorów i emulgatorów, lub też same albo w mieszaninie z innymi znanymi środkami powierzchniowo czynnymi mogą wchodzić w skład różnego rodzaju preparatów dla zmiany ich napięcia powierzchniowego. Związki o ogólnym wzorze 1 przeciwdziałają korozji metali, a uzyskane przy ich pomocy emulsje chłodząco-smarujące są znacznie mniej korozyjne od stosowanych dotychczas przy obróbce metali.

W środku powierzchniowo czynnym według wynalazku nowe estry polioksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych lub estry polioksyetylenowanych alkilofenoli mogą być stosowane pojedynczo, albo w mieszaninach zawierających równocześnie kilka tych związków, jak również w mieszaninie z produktami stosowanymi zwykle w tego rodzaju środkach. W mieszaninie z innymi znanymi niejonowymi substancjami powierzchniowo czynnymi, takimi jak etoksylaty alkoholi tłuszczowych lub też w mieszaninie z anionowymi środkami powierzchniowo czynnymi wywołują one silny efekt obniżenia pienistości. Ponadto substancje o ogólnym wzorze 1 mogą być stosowane w mieszaninie z rozpuszczalnikami organicznymi lub wodą, albo z substancjami stałymi, na przykład z pigmentami

tami, lub też z rozpuszczalnymi substancjami takimi jak barwniki, sole, wypełniacze stosowane w proszkach do prania, jak również z olejami zawierającymi dodatkowo takie substancje czynne jak środki owadobójcze, bakteriobójcze lub grzybobójcze.

Związki o wzorze 1 mogą być też stosowane wraz z materiałami ściernymi albo substancjami stosowanymi do uszlachetniania lub konserwowania powierzchni.

Nowe estry o ogólnym wzorze 1, stanowiące syntetyczny detergent wchodzący w skład środka powierzchniowo czynnego według wynalazku, wytwarza się przez estryfikację polioksyetylenowych alkoholi i alkilofenoli o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 oraz n mają wyżej podane znaczenie, za pomocą jednokarboksylowych kwasów o ogólnym wzorze 3, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie. Estryfikację tę najkorzystniej jest prowadzić w środowisku redukcyjnym na przykład w obecności kwasu fosforowego jako katalizatora w temperaturze 100 do 250°C, zwłaszcza 200°C oraz w atmosferze gazu obojętnego, zwłaszcza azotu. Estryfikację prowadzi się korzystnie przy stosunku molowym pochodnych polioksyetylenowanych do kwasów równym 5:1 do 1:10. Dodatek kwasu fosforowego wynosi 0,2 do 5% wagowych w stosunku do substratów estryfikacji. Estryfikacja zachodzi w czasie od 0,5 do 48 godzin. Reakcję estryfikacji można prowadzić bez rozpuszczalnika.

Uzyskany detergent ma stopień estryfikacji powyżej 95% i ma jasną barwę. Rozpuszcza się on łatwo w olejach, a z wodą tworzy stabilne emulsje.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, doprowadzenie i odprowadzenie azotu umieszczono 100 g (0,16 m) Rokanolu L-10 (addukt alkoholu laurylowego z 10 molami tlenu etylenu „EtO”),

45,5 g (0,16 m) kwasu stearynowego oraz 1,45 g kwasu fosforowego. Mieszaninę utrzymywano w temperaturze 200°C, przepuszczając przez nią azot z szybkością 15 dm³/h przez okres 6 godzin. Uzyskano detergent o stopniu estryfikacji 96%, który w temperaturze pokojowej ma postać wosku o barwie jasnożółtej.

Przykład II. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast kwasu fosforowego użyto jako katalizatora 1,45 g kwasu p-toluenosulfonowego, a estryfikację prowadzono w atmosferze powietrza w temperaturze 160°C w ciągu 12 godzin. Uzyskano produkt o barwie ciemnobrażowej i stopniu estryfikacji 91%.

Przykład III. W analogicznych warunkach jak w przykładzie I przeprowadzono syntezę wychodząc z Rokanolu O-18 (addukt alkoholu oleinowego+18 EtO), Rokanolu O-3 (alkohol oleinowy+3EtO), Rokanolu IT-5 (alkohol izotridecyłowy+5 EtO), Rokafenolu N-6 (nonylofenol+6 EtO), Rokafenolu N-10 (nonylofenol+10 EtO) oraz kwasów: stearynowego, oleinowego i destylowanych kwasów tłuszczowych. Uzyskane wydajności estryfikacji wynoszą odpowiednio jak to podano w tablicy 1.

Przykład IV. 0,4 g stearynianu Rokanolu IT-5 rozpuszczono w 4 cm³ oleju parafinowego, następnie mieszając mechanicznie dodano w temperaturze pokojowej 16 cm³ wody. Uzyskano trwałą emulsję typu O/W, która przechowywana w temperaturze pokojowej, jak i w 40°C jest trwała przez okres kilku miesięcy.

Przykład V. W analogicznych warunkach jak w przykładzie IV sporządzono emulsje oleju parafinowego oraz ksylenu w wodzie, przy stosunku objętościowym faz równym 1:4 i 4:1 przy użyciu różnych emulgatorów jak to podano w tablicy 2.

Tablica 1

Substraty	Rokanole			Rokafenole		
	O-18	O-3	IT-5	L-10	N-6	N-10
kwas oleinowy	94	96	96	95	95	96
kwas stearynowy	96	99	96	96	97	96
kwas tłuszczowy destylowany	95	98	95	97	97	98

Tablica 2

Składniki emulsji	Rokanole												Rokafenole					
	O-18			O-3			L-10			IT-5			N-6			N-10		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
ksylen:woda 1:4 obj.	I	I	I	II	II	II	I	I	I	I	I	I	II	I	I	I	I	I
olej parafinowy:woda 1:4 obj.	III	III	III	III	III	III	I	III	I	I	II	I	II	I	II	I	I	I
olej parafinowy:woda 4:1 obj.	I	I	I	III	III	III	III	I	II	I	II	I	III	I	III	III	III	III

W tablicy podano trwałość emulsji po okresie przechowywania przy czym:

- I oznacza emulsję trwałą,
 II " śmietankowanie,
 III " rozdział całkowity
 oraz
 a " ester kwasu stearynowego,
 b " ester kwasu oleinowego,
 c " estry destylowanych kwasów tłuszczowych.

Przykład VI. 0,1 g oleinianu Rokanolu 0-18 rozpuszczono w 20 cm³ ksylenu, po czym dodano 3 g bieli cynkowej i wytrząsnięto. Stwierdzono obniżenie objętości sedimentacyjnej pigmentu o 60% w stosunku do ślepej próby bez dyspersatora. Jednocześnie wydzielony osad łatwo ulega redispersji i długo utrzymuje się w zawiesinie.

Przykład VII. W analogiczny sposób jak w przykładzie VI sporządzono dyspersję przy użyciu różnych dyspersatorów, uzyskując podane wartości względnego obniżenia objętości sedymentacyjnej podane w tablicy 3.

Przykład IX. Sporządzono proszek do prania przez zmieszanie następujących składników:

dodecylobenzenosulfonian sodu	60% wagowych,
mydło	3% wagowych,
5 trójpolifosforan sodu	20% wagowych,
węglan sodu	20% wagowych,
krzemian sodu	3% wagowych,
wybielacz optyczny	0,2% wagowych,
10 karboksymetyloceluloza	1,2% wagowych,
kompozycja zapachowa	0,2% wagowych,
nadboran sodu	6% wagowych,
siarczan sodu	40,6% wagowych.

Roztwór tej mieszaniny o stężeniu 5 g/l wykazywał pienistość 9 cm piany według metody Ross-Milesa w temperaturze 25°C.

Dla porównania sporządzono mieszaninę piorącą według powyższego składu, w której zamiast mydła zastosowano ester Rokafenolu N-10 (addukt nonylofenu+10 cząsteczek tlenu etylenu) z kwasem stearynowym, również w ilości 3%.

Tablica 3

Rokanole									Rokafenole								
0-18			0-3			L-10			N-6			N-10			IT-5		
a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
60	60	60	55	60	60	50	50	50	55	55	60	40	40	40	50	60	50

Litery a, b i c mają to samo znaczenie jak w przykładzie V.

Przykład VIII. 4,5 g oleinianu Rokafenolu N-6 rozpuszczono w 25 g oleju maszynowego nr 3 (baza oleju CM bez dodatków), po czym dodano 70 g wody wapiennej nasyconej w temperaturze 20°C, mieszając mechanicznie. W emulsji zanurzono wygładzone płytki ze stali 45, o wymiarach 80×20×1,5 na przeciąg jednego tygodnia w temperaturze pokojowej.

W analogicznych warunkach otrzymano emulsje dla stearynianu Rokafenolu N-6 oraz oleinianu i stearynianu Rokafenolu N-10. Wartości wskaźników korozji wyrażone ubytkiem masy próbki w g/m² są znacznie mniejsze dla emulgatorów otrzymanych według wynalazku niż dla wyjściowych pochodnych polioksyetylenowanych jak również znanego produktu handlowego przeznaczonego dla tego typu emulsji jakim jest olej emulgujący Emulgol S.

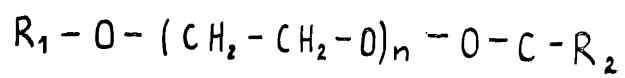
Oleinian Rokafenolu N-6	0,30 g/m ²
Stearynian Rokafenolu N-6	0,23 g/m ²
Oleinian Rokafenolu N-10	0,50 g/m ²
Stearynian Rokafenolu N-10	0,32 g/m ²
Rokafenol N-6	0,54
Rokafenol N-10	1,22
Emulgol S	0,91

Roztwór tej mieszaniny o stężeniu 5 g/l wykazywał bardzo małą pienistość wynoszącą 1 cm piany według metody Ross-Milesa w temperaturze 25°C.

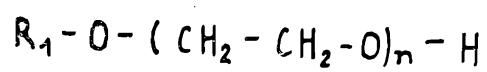
Własności piorące obydwu mieszanin były identyczne.

Zastrzeżenie patentowe

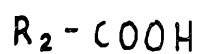
Środek powierzchniowo czynny zawierający przynajmniej jeden z typowych składników w postaci rozpuszczalnika, wypełniacza, nośnika lub substancji stosowanych zwykle w tego rodzaju środkach, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera co najmniej jeden nowy ester o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza resztę alkilową nasyconą lub nienasyconą, prostolańcuchową lub rozgałęzioną zawierającą 4 do 30 atomów węgla, albo resztę alkilofenyłową, której alkil prostolańcuchowy lub rozgałęziony, nasycony lub nienasycony zawiera 1 do 18 atomów węgla, R₂ oznacza resztę alkilową nasyconą, lub nienasyconą prostolańcuchową lub rozgałęzioną zawierającą od 1 do 30 atomów węgla, n oznacza liczbę całkowitą 1 do 30.



wzór 1



wzór 2



wzór 3