

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

253437
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 11 D 1/72

(22) Prihlášené 11 04 86

(21) [PV 2658-86.P]

(40) Zverejnené 12 03 87

(45) Vydané 15 10 88

(75)
Autor vynálezu

PAULOVICH MILAN ing., ČAMAJ VLADIMÍR ing., KRÁL BOHUMIL ing. CSc.,
ŠPACÍR JOZEF ing., PRIEVIDZA, RADOSA JÁN, BYSTRICANY

(54) Tenzid s nízkou penivosťou a príjemnou vôňou

1

Riešenie sa týka neiónového tenzidu, ktorý je pripravený alkylénoxidáciou terpenických alkoholov linaloolu a dihydrolinaloolu a/alebo ich zmesí. Tenzid má nízku penivosť a vykazuje v koncentrovanej aj v zriedenej forme príjemnú vôňu.

Tenzid možno použiť v kozmetickom priemysle a pri príprave prostriedkov bytovej chémie.

2

Vynález sa týka tenzidu s nízkou penivosťou a príjemnou vôňou, pripraveného alkylénoxidáciou terpenických alkoholov a/alebo ich zmesí.

Pri syntéze vitamínu A, vitamínu E pre farmaceutický priemysel a vonných látok pre kozmetický priemysel sa vychádza zo surovín ako sú linalool, citral, citronelol, geraniol, nerol, pseudojonon a niektoré ďalšie ich deriváty. Jedná sa o terpenické alkoholy, aldehydy a ketóny, vyznačujúce sa príjemnou vôňou. Východiskovou surovinou vitamínov a vonných látok je dehydrolinalool (3,7-dimetyl-3-ol-6-én-1-oktín). Z dehydrolinaloolu hydrogenáciou na katalyzátoroch, najmä paládiových sa získavajú alkoholy linalool (2,6-dimetyl-2,7-oktadién-6-ol) a dihydrolinalool (2,6-dimetyl-2-oktén-6-ol). Alkylovým prešmykom linaloolu vznikajú ďalšie vonné látky nerol a geraniol. Alkohol geraniol je hlavnou zložkou ružového oleja. Je zmesou izomerných alkoholov líšiacych sa polohou dvojnej väzby. Štrukturálnym izomérom geraniolu je linalool, obsiahnutý v levandulovej silici (O. Červínka, V. Dedek, M. Ferles: Organická chémia, SNTL Praha rok 1969).

Hydrogenácia dehydrolinaloolu na linalool je veľmi citlivá na podmienky hydrogenácie. Aj napriek tomu, že sa zistia všetky optimálne podmienky reakcie (Lindlarov katalyzátor, nízka teplota, minimálny tlak vodíka, hydrogenácia postupuje až do druhého stupňa na dihydrolinalool. Reakčná zmes po hydrogenácii obsahuje okrem rozpúšťadla 5 až 20 % hmot. dihydrolinaloolu a 80 až 95 % linaloolu. Frakcionáciou surovej zmesi odoberá sa na hlavu kolóny linalool, ako hlavná zložka rektifikácie a vo varáku zostáva zmes linaloolu a dihydrolinaloolu v zložení s obsahom 20 až 70 % hmot. dihydrolinaloolu.

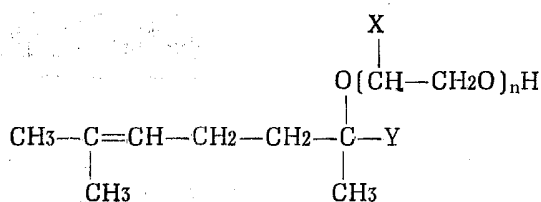
Frakcionácia je obtiažná už i z toho dôvodu, že produkty sú olejovitej konzistencie, vysokej teploty varu a malého rozdielu medzi teplotami varu oboch zložiek. Linalool má teplotu varu pri 101,3 kPa 198 až 199 °C a pri 1,32 kPa 79,8 °C.

Dihydrolinalool má teplotu varu pri 101,3 kPa 201 až 202 °C a pri 1,86 kPa 89 až 90 °C (Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland, USA — 1964; Chemisches Zentralblatt, 1966), aby nedochádzalo k tmavnutiu a rozkladu produktov, destilácia sa musí robiť za zníženého tlaku. Nakoľko linalool a dihydrolinalool majú rozdiel v teplote varu čistých zložiek len okolo 4 °C, na ich delenie sú potrebné vysokoúčinné destilačné zariadenia, čo zvyšuje prevádzkové náklady ich výroby.

Efektívne zhodnotenie frakcie linaloolu s obsahom 20 až 70 % hmot. dihydrolinaloolu bolo cieľom tejto práce. Zistilo sa, že alkylénoxidácia linaloolu, dihydrolinaloolu a/alebo ich zmesí sa pripravujú neiónové tenzidy, majúce nízku penivosť a príjemnú vôňu.

Predmetom tohto vynálezu je tenzid s ní-

kou penivosťou a príjemnou vôňou na báze alkylpólyglykoléterov všeobecného vzorca:



kde

X je H alebo CH₃

Y je —CH=CH₂, —CH₂—CH₃

n je celé číslo od 2 do 60,

pripravených alkylénoxidáciou terpenických alkoholov linaloolu, dihydrolinaloolu a/alebo ich zmesí. Keď vo všeobecnom vzorci Y je —CH=CH₂ jedná sa o alkylénoxidovaný linalool, keď Y je —CH₂—CH₃ jedná sa o dihydrolinalool. Taktiež terpenické alkoholy môžu byť zmesou izomerných alkoholov líšiacych sa polohou dvojnej väzby alebo hydroxylovej skupiny (geraniol, nerol, citronelol). Východiskové suroviny po stránke kvalitatívnej nemusia vykazovať osobitné kvalitatívne vlastnosti a môžu byť aj technického charakteru a môžu obsahovať aj vedľajšie produkty, či už z výroby východných surovín, alebo vedľajších produktov reakcie, prípadne môžu obsahovať látky, ktoré predstavujú kombináciu uvedených provinení.

Produkty alkylénoxidácie sú kvapalné, pastovité, až pevné látky, podľa stupňa a typu naviazaného alkylénoxidu. Ak sa použije pri príprave tenzidu metyloxirán, produkty majú kvapalnú olejovitou konzistenciu. Pri použití oxiránu vzniknú produkty od kvapalných až pevných, podľa množstva naviazaného oxiránu. Vzniklé neiónové tenzidy možno ďalej upravovať sulfatáciou, fosfatáciou alebo kombinovať s inými tenzidmi, potažne prídavnými látkami podľa toho, na aké aplikčné použitie sa s nimi uvažuje. Produkty sa vyznačujú príjemnou vôňou a povrchovo-aktívnymi vlastnosťami v koncentrovanej forme, ako aj v ich vodnom roztoku.

Ďalšou výhodou tenzidu s nízkou penivosťou a príjemnou vôňou je, že okrem znížovania povrchového napätia vody vykazujú zmäčaciu schopnosť a tenzidy s obsahom metyloxiránu majú dobrú odpeňovaciu účinnosť. Ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov prevedenia.

Príklad 1

V nereзовom autokláve bola pod atmosférou dusíka pri teplote 135 ± 5 °C, tlaku max. 0,3 MPa a použitia alkalického katalyzátora KOH, oxyetylovaná zmes pozostávajúca zo 75 % hmot. linaloolu a 25 % hmot. dihydrolinaloolu v množstve 155 g zmesi (1 mól) a 155 g oxiránu (3,5 móla). Množstvo

viazaného oxiránu bolo 50 % hmot. Vzniklý produkt kašovitej konzistencie mal povrchové napätie merané podľa ČSN 1101 pri koncentrácii $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ v destilovanej vode a teplote 20°C $44,5 \text{ mNm}^{-1}$.

Penivosť bola stanovená metódou popísanou čisl. A. O. 208 350 a 37,5 %. Zmäčavosť o koncentrácii $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ v roztoku hydroxidu sodnom o konc. $30 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ podľa metodiky ON 66 6129 bola 166 sekúnd.

Produkt v koncentrovanej forme ako aj zriedený vo vodnom roztoku vykazoval príjemnú vôňu.

Príklad 2

Pripravený bol vzorok tenzidu postupom ako v príklade 1. 155 g zmesi linaloolu a dihydrolinaloolu (1 mól) zloženia 30 % hmot. linaloolu a 70 % hmot. dihydrolinaloolu bolo oxyetylované so 440 g oxiránu (10 mól). Celkové množstvo naviazaného oxiránu bolo 74 % hmot. Vzniklý produkt pastovitej konzistencie mal povrchové napätie vodného roztoku o konc. $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ a teplote 20°C $49,0 \text{ mNm}^{-1}$. Penivosť bola 54,6 %. Produkt v koncentrovanej forme, ako aj zriedený vo vodnom roztoku vykazoval príjemnú vôňu.

Príklad 3

Pripravený bol vzorok tenzidu postupom ako v príklade 1. 155 g zmesi linaloolu a dihydrolinaloolu (1 mól) zloženia podľa príkladu 1 bolo oxyetylované s 880 g oxiránu (20 mól). Celkové množstvo naviazaného oxiránu bolo 85,0 % hmot. Vzniklý produkt pastovitej konzistencie mal povrchové napätie vodného roztoku o konc. $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ a teplote 20°C $45,0 \text{ mNm}^{-1}$. Penivosť bola 44,0 %. Produkt v koncentrovanej forme, ako aj zriedenej vo vodnom roztoku vykazoval príjemnú vôňu.

Príklad 4

Pripravený bol vzorok tenzidu postupom ako v príklade 1. 154 g linaloolu (1 mól) bolo oxyetylované s 2 640 g oxiránu (60 mól). Obsah celkového viazaného oxiránu bol 95 percent hmot. Vzniklý produkt bol pastovitej konzistencie, dobre rozpustný vo vode. Penivosť bola 30,4 %. Povrchové napätie vodného roztoku o konc. $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ a teplote 20°C bolo $56,2 \text{ mNm}^{-1}$. Produkt v koncentrovanej forme, ako aj zriedený vo vodnom roztoku vykazoval príjemnú vôňu.

Príklad 5

Pripravený bol vzorok tenzidu postupom

ako u príkladu 1. 154 g linaloolu (1 mól) bolo oxypropylované s 1 740 g metyloxiránu (30 mól). Obsah celkového viazaného metyloxiránu bol 91,8 % hmot. Vzniklý produkt bol kvapalnej konzistencie, nerozpustný vo vode. Povrchové napätie tohto koncentrovaného produktu merané pri teplote 20°C bolo $35,7 \text{ mNm}^{-1}$. Ukázalo sa, že vzniklý tenzid má odpeňovaciu účinnosť. Odpeňovacia účinnosť stanovená podľa metodiky popísanej v čisl. A. O. 208 350 bola 78,3 %. Produkt vykazoval príjemnú vôňu.

Príklad 6

Pripravený bol vzorok tenzidu postupom ako u príkladu 1. 156 g dihydrolinaloolu (1 mól) bolo oxyetylované s 440 g oxiránu (10 mól) a potom oxypropylované s 350 g metyloxiránu (6 mól). Vzniklý produkt obsahujúci 46,5 % hmot. viazaného oxiránu a 37,0 percent hmot. viazaného metyloxiránu bol pastovitej konzistencie dobre rozpustný vo vode. Penivosť produktu bola 12,5 %. Povrchové napätie vodného roztoku o konc. $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ pri teplote 20°C bolo $41,8 \text{ mNm}^{-1}$. Produkt v koncentrovanej forme, ako aj zriedený vo vodnom roztoku vykazoval príjemnú vôňu.

Príklad 7

Pripravený bol vzorok tenzidu postupom ako v príklade 1. 156 g dihydrolinaloolu (1 mól) bolo oxyetylované s 1 100 g oxiránu (25 mól). Vzniklý produkt obsahujúci 87,5 percenta hmot. viazaného oxiránu vykazoval vzhľad voskovitej látky, dobre rozpustnej vo vode. Penivosť produktu bola 50,9 %, povrchové napätie vodného roztoku o konc. $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ pri teplote 20°C bolo $51,0 \text{ mNm}^{-1}$. Produkt v koncentrovanej forme, ako aj zriedený vo vodnom roztoku vykazoval príjemnú vôňu.

Príklad 8

Pripravený bol vzorok tenzidu postupom ako u príkladu 1. 156 g dihydrolinaloolu (1 mól) bolo oxypropylované s 870 g metyloxiránu (15 mól). Vzniklý produkt obsahujúci 84,8 % hmot. viazaného metyloxiránu bol kvapalnej konzistencie a bol nerozpustný vo vode. Povrchové napätie koncentrovaného produktu merané pri 20°C bolo $35,7 \text{ mNm}^{-1}$. Odpeňovacia účinnosť stanovená podľa metodiky popísanej v čisl. AO 208 350 bola 83,3 percenta. Produkt vykazoval príjemnú vôňu.

PREDMET VYNÁLEZU

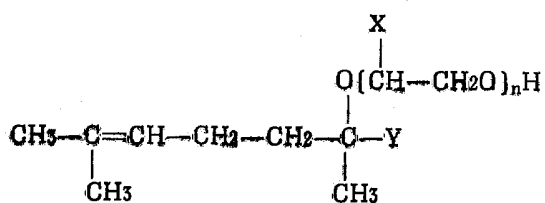
Tenzid s nízkou penivostí a příjemnou vůňou na báze alkylpolyglykoléterov všeobecného vzorca:

kde

X je H alebo CH₃

Y je —CH=CH₂, —CH₂—CH₃

n je celé číslo od 2 do 60,



pripravených alkylénoxidáciou terpenických alkoholov linaloolu, dihydrolinaloolu a/alebo ich zmesí.