(19) *HU*

MAGYAR NÉPKÖZTÁRSASÁG

ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

(11) **184 618**

A bejelentés napja: (22) 79. 10. 26. (21) CI-1980

Nemzetközi osztályjelzet: (51) $NSZO_3$ C 11 D 1/04

A közzététel napja: (41) (42) 83. 12. 28.

Megjelent: (45) 87. 10. 20.

Országos Találmányi Hivatal Szabadalmi Tár. TULAJDONA

Feltaláló(k): (72)
MOLNÁR Attila, vegyészmérnök, 45%, CSERMELY György, vegyészmérnök, 33%, dr. LÁNYI György, vegyészmérnök, 22%, Budapest

Szabadalmas: (73)
Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára Rt., Budapest

(54) KEMÉNYVÍZTŰRŐ KARBOXILCSOPORTOT TARTALMAZÓ FELÜLETAKTÍV ANYAGOK

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás (I) általános képletű alkil-fenil-poli(glikol-éter)-dikarbonsavas félészterek és (II) általános képletű borostyánkősav-félészterek előállítására.

Az (I) és (II) általános képletekben

R^1 1–12 szénatomos alkilcsoportot;

R^2 8–12 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoportot;

A $-(CH_2-)n$, $-CH=CH-$, fenilén- vagy alkil-fenilén-csoportot;

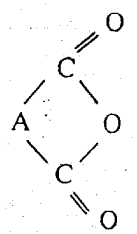
Z $-(CH_2CH_2O)-H$; $-(CH_2-CH(CH_3)O)-H$ csoportokat jelentenek és

X jelentése 5–35 terjedő egész számok, valamint

n 0–6 terjedő egész számot jelent.

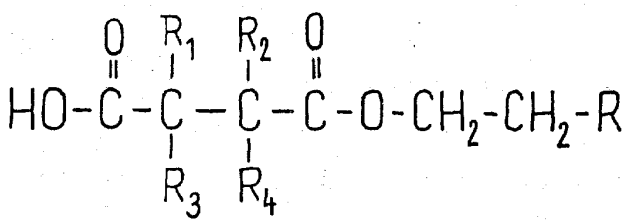
Az (I) általános képletű vegyületeket úgy állítják elő, hogy

a) $R^1-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)-H$ általános képletű

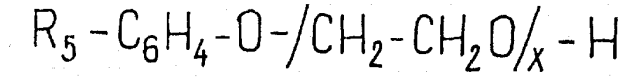


alkil-fenil-poli(glikol-étert) és

általános képletű dikarbonsavanhidridet – adott esetben oldószer jelenlétében – reagáltatnak,



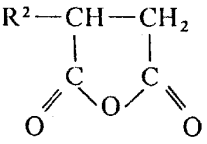
I.



II.

b) $R^1-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)-H$ általános képletű alkil-fenil-poli(glikol-étert) és HOOC—A—COOH általános képletű dikarbonsavat reagáltatnak egymással a keletkező víz folyamatos eltávolítása közben.

A (II) általános képletű vegyületek előállításakor



általános képletű dikarbonsavanhidridet

HOZ általános képletű poli(alkilén-glikollal) – adott esetben oldószer jelenlétében – reagáltatnak.

A találmány olyan felületaktív anyagok előállítására vonatkozik, melyek szabad karboxil csoportot tartalmaznak primer vagy szekunder szénatomhoz kapcsolódva.

Ismeretes, hogy a karboxilcsoportot tartalmazó felületaktív anyagok kemény vízben csak korlátozottan alkalmazhatók. Nagy részük kalcium és magnézium sója nem vízoldható és a vizes oldatból kicsapódik. Ezzel egyidejűleg változnak a rendszerben a felületaktív tulajdonságok, ami például valamely szuszpenzió vagy emulzió esetében a rendszer megtöréséhez is vezethet.

A hagyományos karboxil csoportot tartalmazó és még ma is széles körben alkalmazott felületaktív anyagok a zsírsavak alkálifémekkel, ammóniával vagy szerves aminovegyületekkel alkotott szappanai. Ezek rossz keményvíztűrő tulajdonsága közismert.

A legjelentősebb, szabad karboxil csoportot tartalmazó felületaktív anyagok csoportja karboximetil csoportot tartalmaz. Ezek között jó néhány keményvíztűrése megfelelő, viszont függetlenül a karboximetil csoporthoz kapcsolódó molekularésztől a felületaktív anyag pH értéke azonos koncentrációban állandó. Ismert továbbá, hogy a szabad karboxil-csoportból eredő hátrányos tulajdonságok más hidrofil-csoportnak a molekulába való bevezetésével részben kiküszöbölhetők. (Dr. Bene Ernő: Segédanyag kémia. Budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Szakmérnöki Tagozat 1962. Mérnöktovábbképző Intézet kiadványa). Ugyanakkor számos olyan, felületaktív anyagot tartalmazó kompozíció ismeretes – növényvédő szer kompozíciók, kozmetikai készítmények, speciális mosószerek, emulziós polimerizáció stb. – ahol kívánatos a pH egy meghatározott értékének biztosítása a készítmény stabilitása miatt.

Azt találtuk, hogy az (I) általános képletű anyagok – az (I) általános képletben

x jelentése 3–35-ig terjedő egész szám, és

a) R jelentése $R_5-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2O)_{x-1}$ – általános képletű csoport, ahol

R_5 jelentése C_{1-12} alkilcsoport, mely esetben

R_1, R_2, R_3 és R_4 jelentése hidrogénatom, vagy

R_1 és R_2 jelentése hidrogénatom vagy —CH=CH—CH=CH— csoport és R_3 és R_4 a kapcsolódó szénatomokkal együtt egy kettőskötést jelöl, vagy

b) R jelentése $-O-(CH_2-CH_2-O)_{x-1}-H$ képletű csoport, mely esetben

R_1, R_2 és R_4 jelentése hidrogénatom és R_3 jelentése C_{8-12} alkenilcsoport –

valamint e vegyületek szervetlen kationokkal és szerves bázisokkal képzett sói kiváló felületaktív tulajdonságokkal rendelkeznek. Keményvíztűrésük is megfelelő, mert erősen hidrofil részen képezzük ki a karboxilcsoportot és így a hidrofil rész biztosítja a kalcium és magnézium sók vízoldhatóságát.

Az (I) általános képletű felületaktív anyagok oly módon állíthatók elő, hogy

a) valamely R helyén $R_5-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2O)_{x-1}$ általános képletű csoportot – ahol R_5, R_1, R_2, R_3, R_4, és x jelentése a fent megadott – tartalmazó (I) általános képletű vegyület előállítására, valamely (II) általános képletű vegyületet – a (II) általános képletben R_5 és x jelentése a fent megadott – adott esetben oldószer jelenlétében valamely (III) általános képletű – a (III) általános képletben R_1, R_2, R_3 és R_4 jelentése a fent megadott – dikarbonsavanhidriddel, vagy a keletkező víz folyamatos eltávolítása közben valamely (IV) általános képletű – a (IV) általános képletben R_1, R_2, R_3 és R_4 jelentése a fent megadott – dikarbonsavval reagáltatunk, vagy

b) valamely R helyén $-O-(CH_2-CH_2-O)_{x-1}-H$ általános képletű csoportot – ahol R_1, R_2, R_3, R_4 és x jelentése a fent megadott – tartalmazó (I) általános képletű vegyület előállítására, valamely (V) általános képletű – az (V) általános képletben R_3 jelentése a fent megadott – dikarbonsavanhidridet adott esetben oldószer jelenlétében (VI) általános képletű – a (VI) általános képletben x jelentése a fent megadott – poli-(alkilén-glikollal) – reagáltatunk.

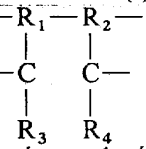
A találmány szerinti felületaktív anyagok, melyeket a fent leírt módszerekkel állítunk elő a következők:

1. táblázat

Sorsz.	$C_9H_{19}-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_xOC-A-COOH$ A	x	Külső	Savszám (mgKOH/g)	HLB
1.	—CH=CH—	9–10	sűrű foly.	75–80	11,5
2.	—CH=CH—	11	sűrű foly.	70–75	11,5
3.	—CH=CH—	13	sűrű foly.	60–65	12,5
4.	—CH=CH—	23	viasszerű	30–35	14,5
5.	o- fenilén	9–10	sűrű foly.	72–77	10,5

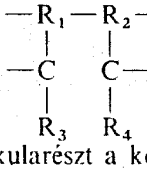
Sorsz.	$C_9H_{19}-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_xOC-A-COOH$ A	x	Külső	Savszám (mgKOH/g)	HLB
6.	o- fenilén	11	sűrű foly.	66–70	11,0
7.	o- fenilén	13	viasszerű	56–60	11,0
8.	o- fenilén	23	viasszerű	30–35	12,5
9.	$-CH_2-CH_2-$	9–10	sűrű foly.	75–80	11,0
10.	$-CH_2-CH_2-$	11	sűrű foly.	70–75	11,5
11.	$-CH_2-CH_2-$	13	sűrű foly.	60–65	12,0
12.	$-CH_2-CH_2-$	23	sűrű foly.	30–35	14,0

Az R helyén $R_5-C_6H_4O-(CH_2-CH_2O)_{x-1}-$ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületekben a



molekularészt az 1. táblázatban „A"-val jelöltük.

Az R helyén $-O-(CH_2-CH_2O)_{x-1}-H$ csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületekben a



molekularészt a következőkben $-CHR_3-CH_2-$ csoporttal jelöljük (2. táblázat)

2. táblázat

Sorsz.	$R_3-CH(COOH)-CH_2-COO(CH_2CH_2O)_xH$ R_3	x	Külső	Savszám (mgKOH/g)	HLB
13.	n-nonenil	34	viasz	30–35	17,5
14.	n-dodecenil	34	viasz	30–35	18,0
15.	nonenil	9	sűrű foly.	100–110	15,0
16.	dodecenil	9	sűrű foly.	100–110	15,0

Azt találtuk, hogy a találmány szerinti (I) általános képletű felületaktív anyagok saverőssége nagymértékben függ az általános képletben szereplő A csoporttól. A következőkben mutatunk be néhány példát:

3. táblázat

$C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_xOC-A-COOH$ A	x	pH Desztillált vízben 1,0 g/l	0,1 g/l	0,01 g/l
$-CH=CH-$	9–10	3,1	5,2	6,1
$-CH=CH-$	11	3,2	5,4	6,0
$-CH=CH-$	13	3,2	5,4	6,3
o- fenilén	9–10	3,45	5,7	6,6
o- fenilén	11	3,5	5,75	6,4
o- fenilén	13	3,6	5,6	6,5
$-CH_2-CH_2-$	9–10	4,85	5,85	6,5
$-CH_2-CH_2-$	11	4,7	5,8	6,3
$-CH_2-CH_2-$	13	4,9	5,85	6,4

Továbbá azt találtuk, hogy a találmány szerinti (I) általános képletű felületaktív anyagok saverősségét – lényegesen kisebb mértékben ugyan – a $-(CH_2CH_2O)_x-$ csoport befolyásolja; ezt a hatást az alábbi példákon muttjuk be:

4. táblázat

$R_3-CH(COOH)-CH_2-COO(CH_2CH_2O)_xH$ R_3	x	P pH Desztillált vízben 1,0 g/l	0,1 g/l	0,01 g/l
n-nonenil	34	3,8	4,2	4,9
n-nonenil	9	3,6	4,0	5,0

Meglepően azt találtuk, hogy az A, illetve a $-(CH_2CH_2O)_x-$ csoportok megfelelő változtatásával a találmány szerinti felületaktív anyagok olyan sorozata áll rendelkezésre, mely átöleli a 3–6 pH tartományt.

Azt találtuk továbbá, hogy a találmány szerinti felületaktív anyagok jelentősen csökkentik a víz felületi feszültségét már egészen kis koncentrációban is. Erre vonatkozó példáinkat az alábbi táblázatban mutatjuk be.

3

5. táblázat

C_9H_{19}—⟨O⟩—$O(CH_2CH_2O)_xOC$—A—COOH		Felületi feszültség 1,0 g/l desztillált vízben 25 °C (dyn/cm)
A	x	
—CH=CH—	9–10	44,6
—CH=CH—	13	46,9
o- fenilén	9–10	44,3
o- fenilén	13	37,8
$—CH_2—$ $—CH_2—$	9–10	42,8
$—CH_2—$ $—CH_2—$	13	42,9

6. táblázat

$R_3—CH(COOH)—CH_2—COO(CH_2CH_2O)_xH$		Felületi feszültség 1,0 g/l desztillált vízben
R_3	x	25 °C (dyn/cm)
n-nonenil	34	54,7
n-dodecenil	34	40,9

A találmány szerinti felületaktív anyagok keverhetők nemionos és anionos típusú felületaktív anyagokkal. Így az általánosan elterjedt keverék-emulgeátorokhoz anionos komponensként előnyösen alkalmazhatók.

Alkalmazásuk különösen előnyös olyan készítményekben, ahol valamilyen oknál fogva savas közeget kell biztosítani, például egyes növényvédő szer típusok formálva csak savas közegben tárolhatók bomlás nélkül.

Szervetlen kationokkal és szerves bázisokkal képzett sóik az egyéb anionos típusú felületaktív anyagok alkalmazási területén hasznosíthatók.

A találmány szerinti felületaktív anyagok előállítására az alábbi példákat adjuk meg anélkül, hogy ezzel a találmány oltalmi körét korlátoznánk.

1. példa

200 g nonil-fenil-poli(glikol-étert) (x= 9–10; OH-szám: 86–90 mg KOH/g) és 25,0 g maleinsavanhidridet keverés közben 70 °C-ra melegítünk és ezen a hőmérsékleten tartjuk 1 órán keresztül. Lehűtjük szobahőmérsékletre, s a kívánt felületaktív anyagot kapjuk. Savszám: 75–80 KOH g; HLB érték: 11,5

2. példa

390 g nonil-fenil-poli(glikol-étert) (x= 13; OH-szám: 70–72 mg KOH/g) és 49 g maleinsavanhidridet keverés közben 70 °C-ra melegítünk, ezen a hőmérsékleten tartjuk 1 órán keresztül. Lehűtjük szobahőmérsékletre s a kívánt felületaktív anyagot kapjuk. Savszám: 60–65 mg KOH/g; HLB érték: 12,5

3. példa

200 g nonil-fenil-poli(glikol-étert) (x= 9–10; OH-szám: 86–90 mg KOH/g) és 26 g borostyánkősavanhidridet keverés közben 90 °C-ra melegítünk és ezen a hőmérsékleten tartjuk 1 órán keresztül. Lehűtjük szobahőmérsékletre, s a kívánt felületaktív anyagot kapjuk. Savszám: 75–80 mg KOH/g; HLB érték: 11,0.

4. példa

200 g nonil-fenil-poli(glikol-étert) (x= 9–10; OH-szám: 86–90 mg KOH/g) és 38,0 g ftálsavanhidridet keverés közben 90 °C-ra melegítünk és ezen a hőmérsékleten tartjuk 1 órán keresztül. Szobahőmérsékletre hűtjük és a kívánt felületaktív anyagot kapjuk. Savszám: 75–80 mg KOH/g; HLB érték: 10,5

5. példa

390 g nonil-fenil-poli(glikol-étert) (x= 13; OH-szám: 70–72 mg KOH/g) és 50,0 g borostyánkősavanhidridet keverés közben 90 °C-ra melegítünk és ezen a hőfokon tartjuk 1 órán keresztül. Lehűtve a kívánt felületaktív anyagot kapjuk. Savszám: 58–63 mg KOH/g; HLB érték: 12.

6. példa

500 g nonil-fenil-poli(glikol-étert) (x= 23; OH-szám: 50–55 mg KOH/g) 45 g maleinsavanhidridet 190 g xilolban reagáltatunk 70 °C-on 1 órán keresztül. Lehűtjük szobahőmérsékletre, s a kívánt felületaktív anyag oldatát kapjuk. Savszám: 35–40 mg KOH/G; HLB érték: 16,2; nem illó anyag 75%.

7. példa

200 g nonil-fenil-poli(glikol-étert) (x= 9–10; OH-szám: 86–90 mg KOH/g) és 38,0 g ftálsavat reagáltatunk 35 g xilolban 160 °C hőmérsékleten. A keletkező vizet xilollal kidesztilláljuk. 3–4 óra után már további víz nem keletkezik. A reakcióelegyről kidesztilláljuk a xilolt, majd szobahőmérsékletre hűtve a kívánt felületaktív anyagot kapjuk. Savszám: 75–80 mg KOH/g; HLB érték: 10,5.

8. példa

22,4 g nonenil-borostyánkősavanhidridet keverés közben 90 °C-ra melegítünk. 150,0 g poli(etilénglikol) 1500-at (x= 34) csepegtetünk hozzá ½ óra alatt. További 1 óráig keverjük 90 °C-on, majd lehűtve a kívánt felületaktív anyagot kapjuk. Savszám: 31,5 mg KOH/g; HLB: 15,0.

9. példa

A találmány szerinti felületaktív anyagok felhasználását a következő nem korlátozó jellegű példával szemléltetjük:

Készítményt állítunk elő

8 súlyrész 2-(metoxi-karbonil-amino)-fenil-(N-m-tolil-karbamát)

8 súlyrész 2-(etoxi-karbonil-amino)-fenil-(N-fenil-karbamát),

20 súlyrész ciklohexanon,

10 súlyrész izoforon,

30 súlyrész xilol,

10 súlyrész nonil-fenil-poli(glikol-éter),

10 súlyrész nonil-fenil-poli(glikol-éter)-maleinsavas félésztere, és

4 súlyrész kalcium-fenil-szulfonát felhasználásával.

A készítményt 40, 50 és 60 °C-on 20 napig standard készítménnyel párhuzamosan tároltuk. Tárolás után meghatároztuk az elbomlott hatóanyag mennyiségét. A kapott eredményeket a következő táblázat tartalmazza.

A vizsgált minta	Elbomlott hatóanyag %-ban		
	40 °C	50 °C	60 °C
Fenti példa	< 1	< 1	< 2
Standard	< 1	< 1	< 5

A készítmény biológiai hatékonysága azonos a standardéval.

10. példa

144 g butil-fenil-poli(glikol-étert) (x = 13; OH-szám: 76–78 mg KOH/g) és 20 g borostyánkősavanhidridet 90 °C hőmérsékleten reagáltatunk 1 órán keresztül. Lehűtve a kívánt felületaktív anyagot kapjuk. Savszám: 66–70 mg KOH/g; HLB érték: 13.

11. példa

167 g dodecil-poli(glikol-étert) (x = 13; OH-szám: 66–69 mg KOH/g) és 20 g borostyánkősavanhidridet 90 °C hőmérsékleten reagáltatunk 1 órán keresztül. Lehűtve a kívánt felületaktív anyagot kapjuk. Savszám: 59–61 mg KOH/g; HLB érték: 12.

12. példa

22,4 g nonenil-borostyánkősavanhidridet 90 °C hőmérsékletre melegítünk. 29,0 g poli(etilén-glikol) 300-t (x = 7) csepegtetünk hozzá ½ óra alatt. További 1 óráig reagáltatjuk a reakcióelegyet 90 °C hőmérsékleten. Lehűtve a kívánt felületaktív anyagot kapjuk. Savszám: 106–109 mg KOH/g, HLB érték: 10,5.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az (I) általános képletű keményvíztűrő, anionaktív típusú, felületaktív anyagok előállítására – az (I) általános képletben

x jelentése 3–35-ig terjedő egész szám, és

a) R jelentése $R_5—C_6H_4—O—(CH_2—CH_2O)_{(x-1)}—$ általános képletű csoport, ahol

R_5 jelentése 1–12 szénatomos alkilcsoport, mely esetben

R_1, R_2, R_3 és R_4 jelentése hidrogénatom, vagy

R_1 és R_2 jelentése hidrogénatom vagy —CH=CH—CH=CH— csoport és R_3 és R_4 a kapcsolódó szénatomokkal együtt egy kettőskötést jelöl, vagy

b) R jelentése $—O—(CH_2—CH_2—O)_{(x-1)}—H$ képletű csoport, mely esetben

R_1, R_2 és R_4 jelentése hidrogénatom és R_3 jelentése 8–12 szénatomos alkenilcsoport –

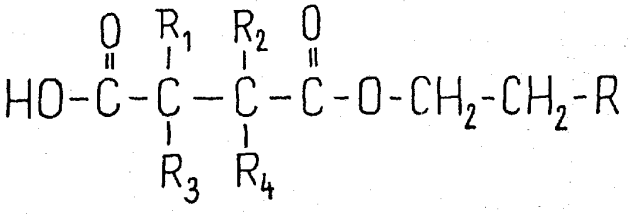
azzal jellemezve, hogy

a) valamely R helyén $R_5—C_6H_4—O—(CH_2—CH_2—O)_{(x-1)}$ általános képletű csoportot – ahol R_5, R_1, R_2, R_3, R_4 jelentése a tárgyköri kör a) pontjában, és x jelentése a tárgyi körben megadott – tartalmazó (I) általános képletű vegyület előállítására, valamely (II) általános képletű vegyületet – a (II) általános képletben R_5 és x jelentése a tárgyi körben megadott – (III) általános képletű – a (III) általános képletben R_1, R_2, R_3 és R_4 jelentése a tárgyi kör a) pontjában megadott – dikarbonsavanhidriddel, vagy a keletkező víz folyamatos eltávolítása közben valamely (IV) általános képletű – a (IV) általános képletben R_1, R_2, R_3 és R_4 jelentése a tárgyi kör a) pontjában megadott – dikarbonsavval reagáltatunk, vagy

b) valamely R helyén $—O—(CH_2—CH_2—O)_{(x-1)}—H$ általános képletű csoportot – ahol R_1, R_2, R_3, R_4 jelentése a tárgyi kör b) pontjában, és x jelentése a tárgyi körben megadott – tartalmazó (I) általános képletű vegyület előállítására, valamely (V) általános képletű – az (V) általános képletben R_3 jelentése a tárgyi kör b) pontjában megadott – dikarbonsavanhidridet adott esetben oldószer jelenlétében (VI) általános képletű – a (VI) általános képletben megadott – poli(alkilén-glikollal) – reagáltatunk.

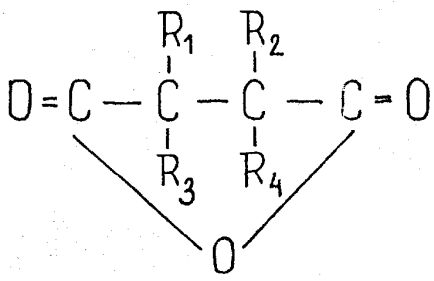
1 db ábra

5

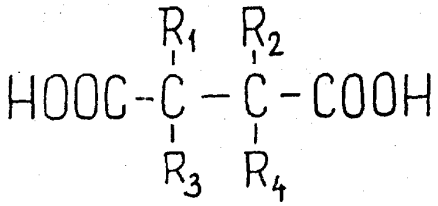


I.

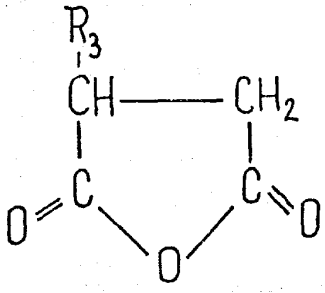
II.



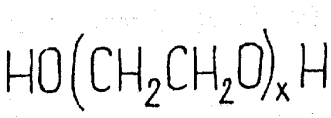
III.



IV.



V.



VI.

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Megjelent a Műszaki Könyvkiadó gondozásában
Szedte a Nyomdaipari Fényszedő Üzem (868718/09)
COPYLUX Nyomdaipari és Sokszorosító Kisszövetkezet