



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

**OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO**

123 435

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

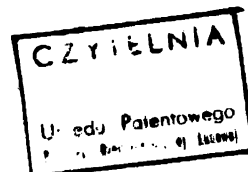
Int. Cl.³ C07F 9/08
//B01F 17/14

Zgłoszono: 21.01.81 (P. 229335)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.11.81

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1984



Twórcy wynalazku: Stanisław Ropuszyński, Jerzy Perka, Krystyna Rutkowska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

**Sposób wytwarzania mieszaniny nowych niejonowych
pochodnych estrów fosforanowych polioksyetylenowanych
parcjalnych glicerydów wyższych kwasów tłuszczowych**

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania niejonowych pochodnych estrów fosforanowych polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów wyższych kwasów tłuszczowych, o ogólnym wzorze 1 w którym R oznacza resztę kwasową kwasu laurynowego, stearynowego, oleinowego lub erukowego, $n = 9$ do 50, a X oznacza atom wodoru lub grupę metylową. Pochodne te są nowymi związkami chemicznymi o własnościach powierzchniowo czynnych i znajdują zastosowanie zwłaszcza jako emulgatory i dyspergatory w przemyśle kosmetycznym.

Sposób według wynalazku polega na tym, że polioksyetylenowane parcjalne glicerydy wyższych kwasów tłuszczowych, o ogólnym wzorze 2 w którym R oznacza resztę kwasową kwasu laurynowego, stearynowego, oleinowego lub erukowego, $n = 9-50$, poddaje się fosforylowaniu za pomocą kwasu polifosforowego, zawierającego od 82% wagowych do 84% wagowych pięciotlenku fosforu, a następnie na produkt fosforylowania działa się tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenu. Korzystne jest prowadzenie reakcji fosforylowania przy stechiometrycznym stosunku molowym reagentów, w atmosferze gazu obojętnego i w temperaturze od 343 K do 403 K. Stosując tlenki alkilenowe w postaci gazowej, syntezę prowadzi się w reaktorze bezciśnieniowym, a dozując tlenki w postaci ciekłej proces prowadzi się w autoklawie.

Związki chemiczne utworzone sposobem według wynalazku wykazują zdolność obniżania napięcia powierzchniowego w roztworach wodnych do $40-50 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ i niewielkie zdolności pianotwórcze. Ponadto tworzą emulsje olejów mineralnych, takich jak parafinowy i wazelinowy, w wodzie, które są stabilne w temperaturze do 353 K, jak również stabilne emulsje wody w rozpuszczalnikach nie mieszających się z wodą.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania niejonowych pochodnych estrów fosforanowych polioksyetylenowanych parcjalnych wyższych kwasów tłuszczowych, do syntezy których użyte są parcjalne glicerydy olejów roślinnych.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i doprowadzenie azotu przez bełkotkę, umieszcza się 973,4 g polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów oleju koksowego, o liczbie moli tlenu etylenu $n = 9$ i liczbie hydroksylowej równej 182,3. Zawartość kolby ogrzewa się do temperatury 343 K i mieszając, dodaje się porcjami 335,4 g kwasu polifosforo-

wego, zawierającego 82% wagowych pięciotlenku fosforu. Następnie, mieszając i doprowadzając azot, stopniowo podwyższa się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 403 K i utrzymuje ją przez okres około 1,5 godziny. Po schłodzeniu utrzymuje się, z wydajnością zbliżoną do teoretycznej, kwaśny fosforan polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów oleju kokosowego, zawierający 8,60% wagowych fosforu o liczbie kwasowej 336,1 mg KOH/g. 100,0 g fosforanu umieszcza się w kolbie czteroszylnej o pojemności 1,5 dm³, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i doprowadzenie azotu przez barbotkę. Kolba jest połączona z dozownikiem gazowego tlenu etylenu. Po ogrzaniu zawartości kolby do temperatury 368 K przepuszcza się przez barbotkę 53,6 g tlenu etylenu. Zachodząca reakcja egzotermiczna powoduje wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej do 388 K. Doprowadzenie tlenu etylenu trwa około 1,3 godziny. W wyniku powyższej reakcji otrzymuje się 153,6 g mieszaniny 2-hydroksyetyleno pochodnych estru fosforanowego polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów kwasu laurynowego, która ma postać brązowej cieczy o zawartości 5,57% wagowych fosforu i liczbie kwasowej równej 12,3 mg KOH/g. Jednoprocentowy roztwór wodny produktu końcowego ma pH = 2,5.

Przykład II. Stosując 938,5 g polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów oleju kokosowego o liczbie moli tlenu etylenu $n = 27$ i liczbie hydroksylowej równej 197,3 oraz 283,8 g kwasu polifosforowego, wytwarza się, sposobem opisanym w przykładzie pierwszym, kwaśny fosforan polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów oleju kokosowego, który stanowi produkt reakcji fosforylowania. Produkt ten zawiera 8,01% wagowego fosforu, a jego liczba kwasowa równa jest 287,5 mg KOH/g. 100,0 g produktu reakcji fosforylowania umieszcza się w kolbie czteroszylnej i postępując w sposób opisany w przykładzie pierwszym doprowadza się 28,3 g gazowego tlenu propylenu. W wyniku zachodzącej reakcji otrzymuje się 128,3 g mieszaniny 2-hydroksy-1-metyloetylenowych pochodnych estru fosforanowego polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów kwasu laurynowego, która ma postać brązowej cieczy o zawartości 6,20% wagowych fosforu i liczbie kwasowej równej 22,8 mg KOH/g. Jednoprocentowy roztwór wodny produktu końcowego ma pH = 2,3.

Przykład III. Stosując 612,6 g polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów oleju sojowego, o liczbie moli tlenu etylenu $n = 30$ i liczbie hydroksylowej równej 136,4 oraz 86,0 g kwasu polifosforowego, sposobem opianym w przykładzie pierwszym wytwarza się kwaśny fosforan polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów oleju sojowego, stanowiący produkt reakcji fosforylowania, o zawartości 1,90% wagowych fosforu i liczbie kwasowej równej 44,3 mg KOH/g. Następnie 500,0 g produktu reakcji fosforylowania umieszcza się w autoklawie o pojemności roboczej 5 dm³ i po ogrzaniu do temperatury 343 K i wyparciu powietrza azotem, uruchamia się mieszadło i pod ciśnieniem do 3,0 HPa dozuje się 59,0 g ciekłego tlenu propylenu, doprowadzanego z wyskalowanego dozownika. Czas dozowania tlenu propylenu wynosi 0,3 godziny. Temperatura w autoklawie samorzutnie wzrasta do 393 K, mimo przepuszczania wody chłodzącej przez węzownicę autoklawu. Proces przerywa się, gdy ciśnienie w autoklawie przekracza wartość 3,0 OhPa i przestaje się obniżać. Następnie zawartość autoklawu chłodzi się do temperatury 308 K. W wyniku tego, z wydajnością zbliżoną do teoretycznej, otrzymuje się mieszaninę 2-hydroksy-1-metyloetylenowych pochodnych estru fosforanowego polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów kwasu oleinowego, w postaci mazistej substancji o barwie ciemno brązowej, o zawartości 1,72% wagowych fosforu i liczbie kwasowej równej 10,5 mg KOH/g. Jednoprocentowy roztwór wodny produktu końcowego ma pH = 2,1.

Przykład IV. Stosując 1000,0 g polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów oleju sojowego, o liczbie moli tlenu etylenu $n = 15$, i liczbie hydroksylowej równej 183,3 mg KOH/g oraz 220,2 g kwasu polifosforowego, zawierającego 84% wagowych pięciotlenku fosforu, prowadzi się reakcję fosforylowania w sposób opisany w przykładzie pierwszym. Produkt reakcji fosforylowania ma liczbę kwasową równą 162,5 mg KOH/g i zawiera 6,32% wagowych fosforu. 100,0 g tego produktu zadaje się 59,0 g gazowego tlenu propylenu, dozując go w czasie 1,7 godziny w sposób opisany w przykładzie pierwszym. W wyniku tego otrzymuje się 159,0 g mieszaniny 2-hydroksy-1-metyloetylenowych pochodnych estru fosforanowego polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów kwasu oleinowego, mającej postać jasno brązowej cieczy o zawartości 3,98% wagowych fosforu i liczbie kwasowej równej 12,7 mg KOH/g. Jednoprocentowy roztwór wodny produktu końcowego ma pH = 4,1.

Przykład V. 500,0 g produktu fosforylowania wytworzonego identycznie jak opisano w przykładzie trzecim, umieszcza się w autoklawie i dodaje 59,0 g ciekłego tlenu etylenu w sposób opisany w przykładzie trzecim. Otrzymuje się mieszaninę 2-hydroksyetylenowych pochodnych estru fosforanowego polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów kwasu oleinowego, w postaci mazistej substancji o barwie ciemno brązowej, liczbie kwasowej równej 8,0 i zawartości fosforu 3,51% wagowych. Jednoprocentowy roztwór wodny produktu końcowego ma pH = 3,1.

Przykład VI. Stosując 1324,5 g polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów oleju rzepakowego, o liczbie moli tlenu etylenu $n = 9$ i liczbie hydroksylowej równej 127,1, oraz 258,0 g kwasu polifosforowego, prowadzi się reakcję fosforylowania w sposób opisany w przykładzie pierwszym. Produkt fosforylowania zawiera 5,70% wagowych fosforu, a jego liczba kwasowa równa jest 118,1 mg KOH/g. 1000,0 g tego produktu umieszcza się w autoklawie i dodaje 398 g ciekłego tlenu propylenu, prowadząc proces w sposób opisany w przykładzie trzecim. Końcowy produkt reakcji jest mieszaniną 2-hydroksy-1-metyloetylenowych pochodnych estru fosforanowego polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów kwasu erukowego, która ma postać mazistej substancji o barwie brązowej, zawartości fosforu 4,05% wagowych i liczbie kwasowej równej 12,5 mg KOH/g. Jednoprocentowy roztwór wodny produktu końcowego ma pH = 2,5.

Przykład VII. Do 100,0 g produktu fosforylowania wytworzonego w sposób według przykładu szóstego dodaje się 28,6 g gazowego tlenu etylenu, prowadząc dozowanie w czasie 1,3 godziny, w sposób opisany w przykładzie pierwszym. Otrzymuje się 128,6 g mieszaniny 2-hydroksyetylenowanych pochodnych estru fosforanowego polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów kwasu erukowego, w postaci jasno brązowej cieczy, o zawartości 4,41% wagowych fosforu i liczbie kwasowej równej 16,5 mg KOH/g. Jednoprocentowy roztwór wodny produktu końcowego ma pH = 2,7.

Przykład VIII. Stosując 1094,0 g polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów oleju rzepakowego, o liczbie moli tlenu etylenu $n = 40$ i liczbie hydroksylowej równej 83,5 oraz 145,0 g kwasu polifosforowego, zawierającego 83,5% wagowych pięciotlenku fosforu, prowadzi się reakcję fosforylowania w sposób opisany w przykładzie pierwszym. Produkt fosforylowania zawiera 4,05% wagowych fosforu i ma liczbę kwasową równą 90,5 mg KOH/g. 1000,0 g tego produktu umieszcza się w autoklawie i dodaje 236,0 g ciekłego tlenu etylenu, prowadząc reakcję w sposób opisany w przykładzie trzecim. Otrzymuje się 1236,0 g mieszaniny 2-hydroksyetylenowych pochodnych estru fosforanowego polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów kwasu erukowego, w postaci brązowej cieczy o zawartości 3,02% wagowych fosforu i liczbie kwasowej równej zero. Jednoprocentowy roztwór wodny produktu końcowego ma pH = 3,1.

Własności związków wytworzonych w powyższych przykładach wykonania wynalazku przedstawia poniższa tabela.

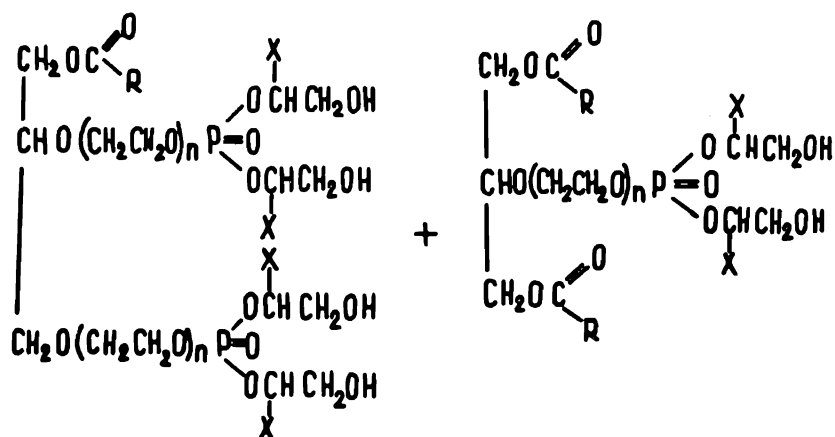
R	X	n	Napięcie po- wierzchniowe 1-procentowe- go roztworu wodnego	Zdolność zwilżania		h	Trwałość piany
				Roztwór o stężeniu	Czas		
			10 ⁻³ N/m	%	min	mm	%
C ₁₁ H ₂₃ COO	H	9	41,2	1	0,25	18	66,7
C ₁₁ H ₂₃ COO	CH ₃	27	46,8	1	3,0	27	52,5
C ₁₇ H ₃₃ COO	CH ₃	30	38,7	—	—	22	77,3
C ₁₇ H ₃₃ COO	CH ₃	15	—	0,5	5,2	13	69,0
C ₁₇ H ₃₃ COO	H	30	41,6	0,5	3,1	42	76,3
C ₂₁ H ₄₁ COO	CH ₃	9	—	1,0	>10	14	64,5
C ₂₁ H ₄₁ COO	H	9	—	1,0	>10	10	60,0
C ₂₁ H ₄₁ COO	H	40	46,7	1,0	>10	38	89,5

h — wysokość piany wodnego roztworu o stężeniu 0,2% po 1 minucie, oznaczoną metodą Ross-Milesa

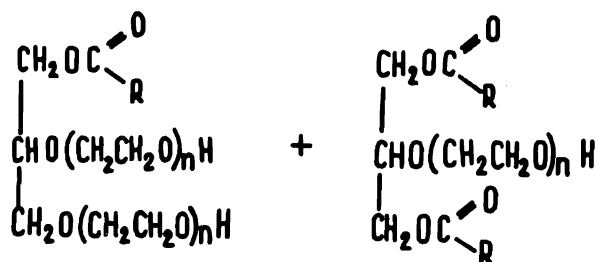
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszaniny nowych niejonowych pochodnych estrów fosforanowych polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów wyższych kwasów tłuszczowych, o ogólnym wzorze 1 w którym R oznacza resztę kwasu laurynowego, stearynowego, oleinowego lub erukowego, $n=9-50$ a X oznacza atom wodoru albo grupę metylową, **znamienny tym**, że polioksyetylenowane parcjalne glicerydy wyższych kwasów tłuszczowych, o ogólnym wzorze 2, w którym R i n mają podane wyżej znaczenie, poddaje się reakcji fosforylowania za pomocą kwasu polifosforowego, zawierającego od 82,0% do 84,0% wagowych pięciotlenku fosforu, po czym produkt fosforylowania zadaje się tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję fosforylowania prowadzi się przy stechiometrycznym stosunku molowym reagentów, w atmosferze gazu obojętnego i w temperaturze od 343 K do 403 K.



WZÓR 1



WZÓR 2