



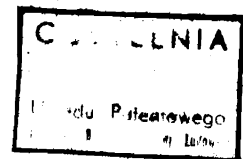
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.01.75 (P. 177434)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.08.76

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978



Int. Cl.² C07F 9/08

Twórcy wynalazku: Jerzy Perka, Stanisław Ropuszyński, Jan Przondo,
Krzysztof Rogowski

Uprawniony z patentu: Nadodrzańskie Zakłady Przemysłu Organicznego
„Rokita”, Brzeg Dolny (Polska)

Sposób wytwarzania niesymetrycznych trójestrów kwasu fosforowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trójestrów kwasu fosforowego o wzorze 2 przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 8—20 atomach węgla lub rodnik alkilofenyłowy zawierający 6—10 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, X oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, zaś n oznacza wartość liczbową od 2 do 20, będących niejonowymi związkami powierzchniowo czynnymi.

Znane dotychczas fosforanowe związki powierzchniowo-czynne mają charakter anionowy i są solami mono lub dwupodstawionych organicznych kwasów fosforowych o wzorach, $RO(C_2H_4)_nPO_3Me_2$, $[RO(C_2H_4O)_n]_2PO_2Me$ gdzie R oznacza rodnik alkilowy o 8—20 atomach węgla w łańcuchu lub rodnik alkilofenyłowy, n oznacza wartość liczbową od 0 do 20, Me oznacza Na^+ , K^+ , $H_2NR'_3$, przy czym R' oznacza alkil, wodór grupę $-CH_2-CH_2-OH$ a z oznacza 0,1,2. Związki tego typu otrzymuje się poddając fosforylowaniu alkohole tłuszczowe, alkilofenole względnie ich polioksyetylenopochodne, takimi środkami jak tlenochlorek fosforowy, pięciotlenek fosforowy lub kwas trójpolfosforowy a następnie zobojętniając kwaśne produkty wodorotlenkiem sodu, potasu, aminami, etanoloaminami. Otrzymane tą drogą sole są dobrymi środkami dyspergującymi polepszającymi rozpuszczalność niejonowych związków w obecności elektrolitów. Mimo wymienionych zalet związki te posiadają małą zwilżalność i stosunkowo mało obniżają na-

2

pięcie powierzchniowe w roztworach wodnych, co w wielu przypadkach ogranicza ich stosowanie.

Stwierdzono, że można polepszyć własności fosforanowych związków powierzchniowo czynnych poddając organiczne kwaśne estry kwasu fosforowego, otrzymane przez fosforylowanie alkoholi tłuszczowych, alkilofenoli oraz ich polioksyetylenowanych pochodnych, reakcji z tlenkiem alkilenowym zwłaszcza z tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenu.

Według wynalazku związki o wzorze 2 wytwarza się przez oksyalkilowanie podstawionych organicznych estrów kwasu fosforowego o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 8—20 at węgla lub alkilofenyłowy o 6—10 at węgla w alku, a n wartość liczbową od 2 do 20, w temperaturze 50—130°C pod ciśnieniem do 4 atn bez użycia katalizatora. Tlenek alkilenowy w tych warunkach jest czynnikiem estyfikującym grupy $=P-OH$.

Otrzymane według schematu produkty są cieczami lub substancjami półpłynnymi wykazującymi dobrą rozpuszczalność w wodzie, dobre własności powierzchniowo-czynne a wprowadzone na włókno wykazują zdolność odprowadzania elektryczności statycznej. Jako niejonowe związki powierzchniowo czynne są odporne w roztworach wodnych na zmiany pH i obecność elektrolitów. Związki z tej grupy mogą znaleźć zastosowanie jako emulgatory i antystatyki w przemyśle włókienniczym, jako emulgatory w procesach polime-

ryzacji emulsyjnej, jako składniki środków piorących, myjących i kosmetyków.

Sposób według wynalazku wyjaśniono w poniższych przykładach.

Przykład I. Do ciśnieniowego autoklawu zaopatrzonego w mieszadło, termometr, manometr, zawór bezpieczeństwa, rurę wglębną, króćce do doprowadzania i odprowadzania produktu wprowadza się 1400 g kwaśnego fosforanu otrzymanego w reakcji polioksyetyleno-dodekanolu ($n=4$) z P_2O_5 . Liczba kwasowa surowca 197 mg KOH/g, zawartość fosforu 7,1%. Po usunięciu powietrza z autoklawu przy pomocy azotu ogrzewa się całość do 70°C i mieszając wprowadza stopniowo rurą denną 280 g tlenku etylenu utrzymując w autoklawie temperaturę do 120°C.

Następnie zawartość autoklawu schładza się do temperatury 30–40°C, usuwa nieprzereagowany tlenek etylenu przedmuchując reaktor azotem i wyładowuje produkt. Otrzymuje się 1675 g jasno pomarańczowej cieczy o zawartości fosforu 5,9%, $\gamma_{20}=1,099$ g/cm³, napięcie powierzchniowe 0,125%-owego roztworu 36,4 dyn/cm.

Przykład II. Do autoklawu jak w przykładzie I wprowadza się 1360 g kwaśnego fosforanu otrzymanego w reakcji polioksyetyleno-dodekanolu ($n=10$) z P_2O_5 . Liczba kwasowa 90,8 mg KOH/g i zawartość fosforu 3,38%. Po ewakuowaniu powietrza wprowadza się stopniowo w temperaturze 80°C 136 gramów tlenku propylenu.

Po schłodzeniu zawartości autoklawu do 40°C usuwa się nieprzereagowany tlenek propylenu przedmuchem azotu i wyładowuje produkt. Otrzymuje się 1490 g produktu zawierającego 3,1% fosforu, $\gamma_{20}=1,083$ g/cm³, napięcie powierzchniowe 0,125%-owego roztworu 43,3 dyn/cm.

Przykład III. Do autoklawu jak w przykładzie I wprowadza się 1515 gramów kwaśnego fosforanu otrzymanego w reakcji polioksyetylenononylofenolu ($n=8$) z P_2O_5 o liczbie kwasowej 97 mg KOH/g i zawartość fosforu 3,5%. Następnie jak w przykładzie I dozuje się w temperaturze 100–110°C 325 g tlenku propylenu. Otrzymuje się po usunięciu nieprzereagowanego tlenku propylenu 1830 g jasno żółtej cieczy bardzo dobrze rozpuszczalnej w wodzie o wysokiej zdolności zwilżania zawierającej 2,9% fosforu, $\gamma_{20}=1,095$ g/cm³, napię-

cie powierzchniowe 0,125%-owego roztworu 35,6 dyn/cm.

Przykład IV. Do autoklawu jak w przykładzie I ładuje się 1136 g kwaśnego fosforanu otrzymanego w reakcji polioksyetylenononylofenolu ($n=10$) z P_2O_5 o liczbie kwasowej 91 mg KOH/g i zawartości fosforu 3,16%. Następnie w podobny sposób jak w przykładzie I dozuje się 104 g tlenku etylenu.

Otrzymuje się po usunięciu nieprzereagowanego tlenku etylenu 1236 g lepkiej jasnożółtej cieczy zawierającej 2,9% fosforu, $\gamma_{20}=1,098$ g/cm³, napięcie powierzchniowe 0,125%-owego roztworu 41,3 dyn/cm.

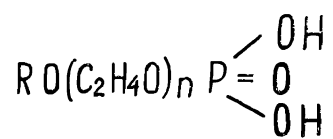
Przykład V. Do autoklawu jak w przykładzie I ładuje się 542 g kwaśnego fosforanu 2-etyloheksyloвого o liczbie kwasowej 262 mg KOH/g o zawartości fosforu 12,2%. Następnie dozuje się w temperaturze 80–100°C 193 g tlenku etylenu.

Otrzymuje się po usunięciu nieprzereagowanego tlenku etylenu 750 g bezbarwnej cieczy zawierającej 9,05% fosforu $\gamma_{20}=1,075$ g/cm³, napięcie powierzchniowe 0,125%-owego roztworu 28 dyn/cm.

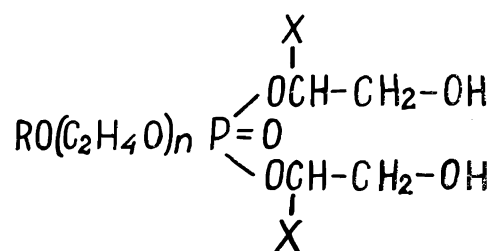
Przykład VI. Do autoklawu jak w przykładzie I ładuje się 600 g kwaśnego fosforanu nonylofenolu o liczbie kwasowej 165,3 mg KOH/g i zawartości fosforu 7,0%. Następnie dozuje się w temperaturze 110–130°C 90 g tlenku etylenu otrzymując po usunięciu nieprzereagowanego tlenku etylenu 685 g jasno żółtej cieczy zawierającej 6,1% fosforu, $\gamma_{20}=1,11$ g/cm³, napięcie powierzchniowe 0,125%-owego roztworu 41,3 dyn/cm.

Zastrzeżenie patentowe

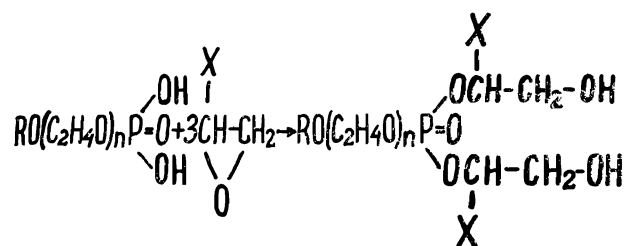
Sposób wytwarzania niesymetrycznych trójestrów kwasu fosforowego o wzorze 2, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 8–20 atomach węgla lub rodnik alkilofenyłowy o 6–10 atomach węgla w łańcuchu alkilowym, X oznacza atom wodoru lub rodnik metylowy, a n oznacza wartość liczbowa od 2 do 20, **znamienny tym**, że podstawione organiczne estry kwasu fosforowego o wzorze 1, w którym R i n mają znaczenie wyżej podane, podaje się reakcji z tlenkami alkilenowymi, najkorzystniej z tlenkiem etylenu lub propylenu w temperaturze 50–130°C pod ciśnieniem do 4 atn.



Wzór 1



Wzór 2



Schemat