



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

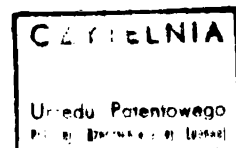
Int. Cl.³ C07F 9/08
//B01F 17/14

Zgłoszono: 21.01.81 (P. 229336)

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 soli
estrów fosforanowych polioksyetylenowanych parcjalnych
glicerydów wyższych kwasów tłuszczowych**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania soli estrów fosforanowych polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów wyższych kwasów tłuszczowych, o ogólnym wzorze 1 w którym R oznacza resztę kwasową kwasu laurynowego, stearynowego, oleinowego lub erukowego $n = \text{od } 9 \text{ do } 50$, a X oznacza atom sodu, potasu albo cząsteczkę etanoloaminy. Powyższe sole są nowymi związkami chemicznymi o własnościach powierzchniowo-czynnych i znajdują zastosowanie zwłaszcza w przemyśle włókienniczym, kosmetycznym i w przetwórstwie tworzyw sztucznych.

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, $n = \text{od } 9 \text{ do } 50$, poddaje się fosforylowaniu za pomocą kwasu polifosforowego o zawartości pięciotlenku fosforu od 82% wagowych do 84% wagowych, a produkt fosforylowania zobojętnia się zasadą organiczną lub nieorganiczną. Korzystne jest prowadzenie reakcji fosforylowania przy stechiometrycznym stosunku molowym reagentów, w temperaturze od 343 K do 403 K, w atmosferze gazu obojętnego. Wytworzone sposobem według wynalazku sole wykazują zdolność obniżania napięcia powierzchniowego w roztworach wodnych do około $40 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ i niewielkie zdolności pianotwórcze. Mają ponadto zdolność emulgowania olejów mineralnych w wodzie, w temperaturze do 353 K, oraz wykazują zdolność odprowadzania elektryczności statycznej z powierzchni tworzyw sztucznych i tkanin z włókien syntetycznych. Wodny roztwór soli o stężeniu $0,5\text{--}1 \text{ g/dm}^3$, naniesiony na włókna poliestrowe lub poliamidowe, obniża ich rezystywność do $10^9\text{--}10^{11} \text{ omometrów}$.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania soli estrów fosforanowych polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów wyższych kwasów tłuszczowych, do syntezy których użyte są parcjalne glicerydy olejów roślinnych i paracjalne stearyniany gliceryny.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej o pojemności $2,0 \text{ dm}^3$, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i doprowadzenie azotu przez bełkotkę, umieszcza się 1133,4 g polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów oleju kokosowego, o liczbie moli tlenu etylenu $n = 45$ i liczbie hydroksylowej równej 148,5, które otrzymuje się przez przyłączenie 1980,5 g tlenu etylenu do 213,8 g parcjalnych glicerydów oleju kokosowego, o liczbie kwasowej równej 262,4 mg KOH/g. Zawartość kolby

ogrzewa się do temperatury 343 K i mieszając, dodaje się porcjami w ciągu około 15 minut, 258,0 g kwasu polifosforowego, zawierającego 82,5% wagowych pięciotlenku fosforu. Następnie, mieszając i doprowadzając azot przez barbotkę, stopniowo podwyższa się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 393 K i utrzymuje się ją przez okres około 2 godzin. Po schłodzeniu otrzymuje się z wydajnością zbliżoną do teoretycznej, kwaśny fosforan polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów oleju kokosowego, w postaci brązowej cieczy o zawartości 6,60% wagowych fosforu i liczbie kwasowej równej 209,5 mg KOH/g. 500,0 g fosforanu umieszcza się w kolbie jednoszyjnej o pojemności 1 dm³ i wkrapla się, mieszając, 0,65 dm³ metanolowego roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu 3 M. Następnie, pod zmniejszonym ciśnieniem odpędza się metanol, otrzymując gotowy produkt w postaci mieszaniny soli sodowej estru fosforanowego polioksyetylenowanych mono- i dwuglicerydów kwasu laurynowego. Sól ma postać brązowej, mazistej substancji o liczbie kwasowej 11,3 mg KOH/g, zawartości fosforu 5,52% wagowego i pH = 7,5 dla jednoprocentowego roztworu wodnego.

Przykład II. Stosując 1323,5 g polioksyetylenowanych parcjalnych stearynianów gliceryny, o liczbie moli tlenu etylenu $n=9$, oraz 258,0 g kwasu polifosforowego o zawartości 83,5% wagowych fosforu, prowadzi się reakcję fosforylowania w sposób opisany w przykładzie pierwszym. Otrzymany produkt fosforylowania ma postać substancji o konsystencji wosku barwy ciemnożółtej, zawartości 5,50% wagowych fosforu i liczbie kwasowej równej, 171,4 mg KOH/g. 500,0 g tego produktu rozpuszcza się w 2 dm³ benzenu i w sposób opisany w przykładzie pierwszym wkrapla się 0,55 dm³ metanolowego roztworu wodorotlenku potasowego o stężeniu 3 M. Po odpędzeniu metanolu otrzymuje się żądany produkt w postaci mieszaniny soli potasowej estru fosforanowego polioksyetylenowanych mono- i dwustearynianów gliceryny. Sól ta jest ciałem stałym o konsystencji wosku, zawartości 4,30% wagowych fosforu i liczbie kwasowej równej 22,5 mg KOH/g. Jednoprocentowy roztwór wodny soli ma pH = 6,85.

Przykład III. 500,0 g stopionego produktu fosforylowania wytworzonego według przykładu drugiego umieszcza się w kolbie o pojemności 1,5 dm³ i po ogrzaniu do temperatury 333 K mieszając i utrzymując temperaturę do 363 K, wkrapla się 140,0 g monoetanolaminy. W wyniku zachodzącej reakcji otrzymuje się z wydajnością zbliżoną do teoretycznej mieszaninę soli monoetanolaminowej estru fosforanowego polioksyetylenowanych mono- i dwustearynianów gliceryny, mającą postać jasno żółtego wosku, o zawartości 4,10% wagowych fosforu i liczbie kwasowej 101,3 mg KOH/g. Jednoprocentowy roztwór wodny soli ma pH = 7,10.

Przykład IV. 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, zawierającego 82,0% wagowych pięciotlenku fosforu, prowadzi się proces fosforylowania w sposób opisany w przykładzie pierwszym. Produkt reakcji fosforylowania ma postać lepkiej, brązowej cieczy o liczbie kwasowej równej 44,3 mg KOH/g i zawartości fosforu 1,90% wagowego. 500,0 g tego produktu zobojętnia się metanolowym roztworem wodorotlenku sodowego w sposób opisany w przykładzie pierwszym, otrzymując mieszaninę soli sodowej estru fosforanowego polioksyetylenowanych mono- i dwuglicerydów kwasu oleinowego. Sól ma postać mazistej brązowej substancji o liczbie kwasowej 7,1 mg KOH/g, zawartości fosforu 1,60% wagowego i pH = 6,9 dla jednoprocentowego roztworu wodnego.

Przykład V. 500,0 g produktu fosforylowania wytworzonego w sposób opisany w przykładzie czwartym zobojętnia się, wkraplając 160,0 g dwuetanolaminy, mieszając w sposób ciągły i utrzymując temperaturę 353 K. W wyniku reakcji zobojętnienia otrzymuje się mieszaninę soli dwuetanolaminowej estru fosforanowego polioksyetylenowanych mono- i dwuglicerydów kwasu oleinowego. Sól ta ma postać jasno brązowej, mazistej substancji o liczbie kwasowej równej 31,2 mg KOH/g, zawartości fosforu 1,40% wagowego i pH = 7,1 dla jednoprocentowego roztworu wodnego.

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 o zawartości 84,0% wagowych pięciotlenku fosforu, postępuje się w sposób opisany w przykładzie pierwszym. Otrzymany produkt fosforylowania ma postać brązowej cieczy o liczbie kwasowej równej 118,1 mg KOH/g i zawartości fosforu 5,70% wagowych. 500,0 g tego produktu zobojętnia się przez wkroplenie 490 ml metanolowego roztworu wodorotlenku sodo-

wego o stężeniu 3 M. Po odpędzeniu metanolu otrzymuje się mieszaninę soli estru fosforanowego polioksyetylenowanych mono- i dwuglicerydów kwasu erukowego. Sól ta ma postać mazistej, brązowej substancji o liczbie kwasowej równej 47,1 mg KOH/g, zawartości fosforu 5,06% wagowego i pH=6,5 dla jednoprocetowego roztworu wodnego.

Przykład VII. 500,0 g produktu fosforylowania wytworzonego w sposób opisany w przykładzie szóstym zobojętnia się za pomocą 162,0 g dwuetanoloaminy, w temperaturze 343 K. W wyniku reakcji zobojętniania otrzymuje się mieszaninę sól dwuetanoloaminową estru fosforanowego polioksyetylenowanych mono- i dwuglicerydów kwasu erukowego. Sól ta ma postać brązowej mazistej substancji o liczbie kwasowej równej 103,6 mg KOH/g, zawartości fosforu 3,05% wagowego i pH=6,95 dla jednoprocetowego roztworu wodnego.

Przykład VIII. Stosując 1050,6 g polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów oleju rzepakowego, o liczbie moli tlenu etylenu $n=27$ i liczbie hydroksylowej równej 191,2, poddaje się fosforylowaniu w sposób opisany w przykładzie pierwszym, za pomocą 172,0 g kwasu polifosforowego. Produkt fosforylowania ma postać brązowej cieczy o liczbie kwasowej 164,3 mg KOH/g i zawartości fosforu 3,77% wagowego. 500,0 g tego produktu zobojętnia się w sposób opisany w przykładzie pierwszym. Tak wytworzona mieszanina soli sodowej estru fosforanowego polioksyetylenowanych mono- i dwuglicerydów kwasu erukowego ma postać mazistej substancji o barwie brązowej, o liczbie kwasowej równej 28,6 mg KOH/g, zawartości fosforu 3,20% wagowego i pH=7,0 dla jednoprocetowego roztworu wodnego.

Przykład IX. 500,0 g produktu fosforylowania wytworzonego sposobem opisanym w przykładzie ósmym umieszcza się w kolbie jednoszyjnej ze szlifem i mieszając, wkrapla się 185,0 g dwuetanoloaminy, utrzymując temperaturę 353 K. W wyniku reakcji zobojętniania otrzymuje się mieszaninę soli dwuetanoloaminowej estru fosforanowego polioksyetylenowanych mono- i dwuglicerydów kwasu erukowego, charakteryzującą się liczbą kwasową równą 120,1 mg KOH/g i zawartości fosforu 2,63% wagowych. Jednoprocetowy roztwór wodny tej soli ma pH=7,5.

Własności soli wytworzonych w powyższych przykładach realizacji wynalazku przedstawia poniższa tabela.

Napięcie powierzchniowe						
10 ⁻³ N/m						
Sól	R	n	Roztwór wodny o stężeniu		h mm	Trwałość piany %
			1%	0,1%		
Sodowa	C ₁₁ H ₂₃ COO	45	45,6	54,8	62,0	61,0
Potasowa	C ₁₇ H ₃₅ COO	9	35,8	49,2	58,0	55,0
Metanoloaminowa	C ₁₇ H ₃₅ COO	9	37,2	50,8	52,0	59,5
Sodowa	C ₁₇ H ₃₃ COO	30	45,3	52,5	63,6	64,4
Dwuetanoloaminowa	C ₁₇ H ₃₃ COO	30	42,7	49,9	65,5	62,5
Sodowa	C ₂₁ H ₄₁ COO	27	48,5	56,0	52,0	40,0
Dwuetanoloaminowa	C ₂₁ H ₄₁ COO	27	49,3	62,1	50,0	53,6

h — wysokość piany wodnego roztworu 0,2-procentowego po 1 minucie, oznaczona metodą Ross-Milesa.

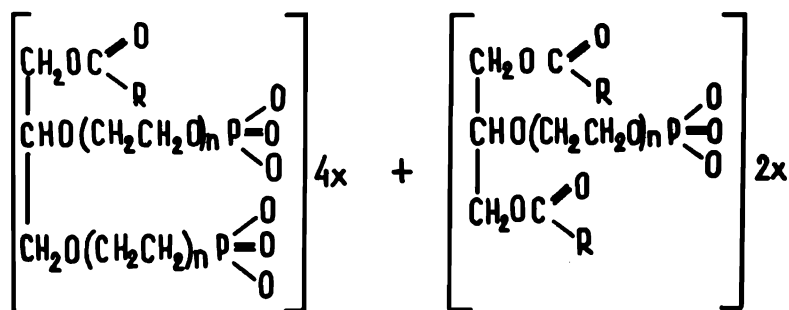
h — wysokość piany wodnego roztworu 0,2-procentowego po 1 minucie, oznaczona metodą Ross-Milesa.

Zastrzeżenia patentowe

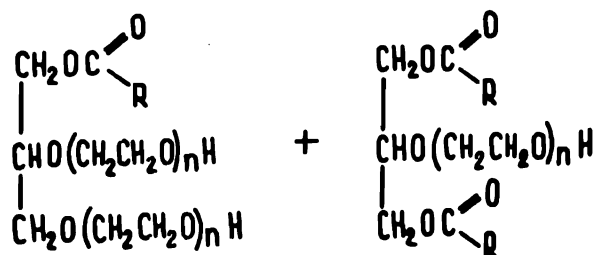
1. Sposób wytwarzania mieszaniny nowych soli estrów fosforanowych polioksyetylenowanych parcjalnych glicerydów wyższych kwasów tłuszczowych, o ogólnym wzorze 1 w którym R oznacza resztę kwasową kwasu laurynowego, stearynowego, oleinowego lub erukowego, $n=9-50$, a X oznacza atom sodu, potasu lub cząsteczkę etanoloaminy, **znamienny tym**, że polioksyetylenowane parcjalne glicerydy wyższych kwasów tłuszczowych, o ogólnym wzorze 2 w którym R i n mają powyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji fosforylowania za pomocą kwasu polifosforowego,

zawierającego od 82% do 84% wagowych pięciotlenku fosforu, a następnie produkt reakcji fosforylowania zobojętnia się zasadą nieorganiczną lub organiczną.

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



WZÓR 1



WZÓR 2