

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62740

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 04. II. 1967 (P 118 854)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30. IV. 1971

Kl. 12 p, 3

MKP C 07 d, 87/28

UKD

Twórca wynalazku: Stanisław Bogdał

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska (Instytut Chemii Organicznej i Fizycznej), Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania pochodnych morfolin o właściwościach emulgatora

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pochodnych morfolin o właściwościach emulgatora. Emulgator ten, typu olej—woda, stanowi mieszaninę chlorowodorów estrów kwasów tłuszczowych produktów oksyetylowania morfolin o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym $n = 1-8$, a R oznacza rodnik alifatyczny zawierający 14—18 atomów węgla.

Dotychczas znany jest szereg związków powierzchniowo czynnych zawierających w swoim składzie układ morfolin. Do nich należą związki niejonowe, jak na przykład izododecylotrójhydroksyetylomorfolina, o własnościach zwilżających oraz inne związki aniono- i kationoaktywne. Do związków anionoaktywnych należą sole morfolinowe siarczanów alkilowych takich jak np. sól morfolinowa siarczanu dodecyłowego oraz sole morfolinowe wyższych kwasów tłuszczowych.

Ze związków kationoaktywnych znane są produkty kondensacji chlorowcoalkilów z morfoliną oraz sole kwasu octowego lub mrówkowego estru kwasu olejowego 4-etanolomorfolin. Z pośród wymienionych związków szerokie zastosowanie znalazły mydła morfolinowe ze względu na cenne właściwości użytkowe. Używane są one głównie jako czynniki emulgujące w procesie uszlachetniania włókna oraz przy sporządzaniu różnego typu powłok i farb pigmentowych. Jednakże związki te obok zalet posiadają również wady.

W roztworach obojętnych oraz alkalicznych w re-

2

akcji z kationami metali przechodzą w inne związki, na przykład w mydła sodowe w obecności kationów sodu, lub też w obecności kationów wapnia w trudno rozpuszczalne mydła wapniowe o właściwościach emulgatora typu woda—olej. Natomiast w roztworach kwaśnych, następuje wypieranie z nich kwasu tłuszczowego przez kwas mocniejszy. Dlatego też mydła morfolinowe pomimo cennych właściwości użytkowych, ze względu na powyższe przemiany zachodzące w roztworach, znajdują ograniczone zastosowanie.

Poza mydlami morfolinowymi, bardzo dobre właściwości emulgujące posiadają również sole estru kwasu olejowego 4-etanolomorfolin. W związkach tych rolę czynnika powierzchniowo-czynnego spełnia kation, stąd ich niewrażliwość na obecność w roztworze innych kationów oraz mniejsza wrażliwość na zmiany pH środowiska. Ze względu na zalety tego typu związków, zainteresowanie wzbudziły także związki powierzchniowo-czynne syntezowane w oparciu o wyższe analogi oksyetylowania morfolin.

Analogi te według znanej metody syntezuje się przy ciśnieniu normalnym w środowisku benzenu nasyconego wodą. Jednakże w tych warunkach synteza zachodzi stosunkowo wolno, a ponadto wymaga dodatkowych operacji związanych z oddzielaniem rozpuszczalnika.

Celem wynalazku jest opracowanie prostego sposobu wytwarzania dalszych pochodnych morfolin,

które stanowią emulgator posiadający lepsze właściwości emulgujące od znanych emulgatorów morfolinowych.

Cel ten został osiągnięty przez oksyetylowanie morfoliny, względnie 4-etanolomorfoliny metodą ciśnieniową, i następnie estryfikowanie produktu reakcji chlorkiem kwasowym zgodnie ze schematem podanym na rysunku. Reakcja oksyetylowania morfoliny nadmiarem tlenu etylenu przebiega w dwóch stadiach. W stadium pierwszym następuje oksyetylowanie morfoliny do 4-etanolomorfoliny. W stadium drugim następuje dalsze oksyetylowanie 4-etanolomorfoliny oraz powstających kolejnych produktów oksyetylowania.

Ponieważ reakcja oksyetylowania morfoliny przebiega szybciej od reakcji oksyetylowania powstających produktów reakcji, stąd produkt końcowy, niezależnie od surowca wyjściowego, którym jest morfolina lub 4-etanolomorfolina, stanowi mieszaninę estrów odpowiednich glikoli 4-etanolomorfoliny. Przy użyciu stosunkowo małych ilości tlenu etylenu, mieszanina ta zawiera również nieprereagowaną 4-etanolomorfolinę. Tak więc w przypadku użycia 3—4 moli tlenu etylenu do oksyetylowania 1 mola morfoliny, produkt reakcji zawiera mieszaninę o zawartości powyżej 90 procent związków dla $n = 1-8$, w której przeważają pochodne dla $n = 2-4$.

Badania zdolności emulgujących w warunkach niesprzyjających stabilności emulsji (na przykład w przypadku emulsji rozcieńczonej, gdy stosunek objętości fazy rozproszonej do fazy ciągłej wynosi 1:4) szeregu soli, o różnej elektroujemności anionu, estrów produktów oksyetylowania morfoliny i kwasu palmitynowego oraz olejowego, dla $n = 1-5$ wykazują, że emulsje węglowodorów alifatycznych nisko i wysokocząsteczkowych, ksylenu i oleju rzepakowego w wodzie przy stosowaniu soli słabych kwasów, jak na przykład octanu i chlorooctanu, dla $n = 1$ są trwałe w ciągu 12 miesięcy. Natomiast w przypadku stosowania chlorowodorków tych estrów, emulsje te są nietrwałe.

Podaną zależność obserwuje się przy stosowaniu jako emulgatorów różnych soli jak octan, chlorooctan, trójchlorooctan, chlorowodorek, estrów kwasu palmitynowego i olejowego dla $n = 5$. Jednakże w tym przypadku ze wzrostem elektroujemności anionu (trójchlorooctan, chlorowodorek) zmniejsza się stabilność emulsji ksylenu w wodzie, zaś emulsje węglowodorów alifatycznych i oleju rzepakowego są trwałe. We wszystkich przypadkach uzyskuje się trwałe emulsje przy użyciu podanych soli estrów produktów oksyetylowania morfoliny i kwasu palmitynowego oraz olejowego dla $n = 2-4$.

Jednakże synteza związków dla $n = 2-4$ stanowiących poszczególne estry wymaga dodatkowych operacji technologicznych związanych z rozdzielaniem produktu oksyetylowania przez frakcyjną destylację próżniową. Ażeby pominąć rozdzielanie produktu wytwarza się sposobem według wynalazku emulgator stanowiący mieszaninę składników o dużej zawartości składników dla $n = 2-4$, który niezależnie od rodzaju anionu dzięki addytywności własności powierzchniowo czynnych daje trwałe

emulsje węglowodorów alifatycznych ksylenu i oleju rzepakowego w wodzie.

Zasadnicze korzyści wynikające z wytwarzania pochodnych morfoliny sposobem według wynalazku stanowią: prostota postępowania, krótki czas syntezy oraz całkowite wykorzystanie surowców. Otrzymany tym sposobem emulgator jest niewrażliwy na obecność w roztworze innych kationów oraz anionów, ponieważ zmiana elektroujemności anionu nie ma widocznego wpływu na stabilność emulsji, oraz jest mniej wrażliwy na pH środowiska od emulgatorów anionoaktywnych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do 3 moli morfoliny względnie 4-etanolomorfoliny w sposób ciągły w temperaturze $90-110^{\circ}\text{C}$ i ciśnieniu 3—5 atmosfer wprowadza się 9 moli ciekłego tlenu etylenu w przypadku stosowania morfoliny, względnie 6 moli ciekłego tlenu etylenu w przypadku stosowania 4-etanolomorfoliny, po czym po wymieszaniu, do ochłodzonej masy reakcyjnej w sposób ciągły przy stałym mieszaniu w temperaturze 50°C wprowadza się 3 mole chlorku kwasu tłuszczowego zawierającego 14—18 atomów węgla. W czasie wkraplania temperaturę podnosi się do 90°C i w tej temperaturze utrzymuje masę reakcyjną przez 20 minut po wkropleniu chlorku kwasowego.

Przykład I. Do autoklawu zaopatrzonego w mieszkadło i urządzenie do wymiany ciepła wprowadza się 3 mole morfoliny. Następnie w sposób ciągły w temperaturze 100°C i ciśnieniu 3 atmosfer wprowadza się 9 moli ciekłego tlenu etylenu. Po wprowadzeniu tlenu etylenu masę reakcyjną miesza się jeszcze przez 15 minut a po ochłodzeniu przenosi się ją do innego autoklawu, po czym w sposób ciągły, przy stałym mieszaniu w temperaturze 50°C i ciśnieniu atmosferycznym wprowadza się 3 mole chlorku kwasu olejowego. W czasie wkraplania podnosi się temperaturę do 90°C i w tej temperaturze utrzymuje masę reakcyjną jeszcze przez 20 minut po wkropleniu całej ilości chlorku. Otrzymany produkt stanowi półpłynną masę o zabarwieniu słabo czerwonym.

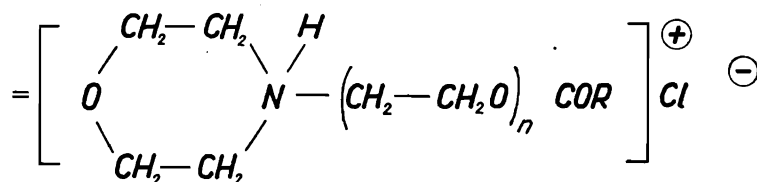
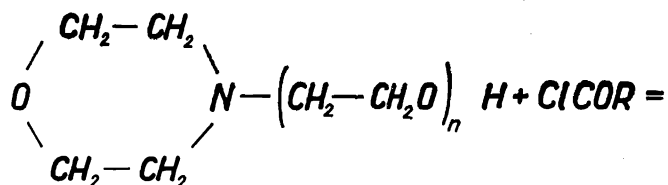
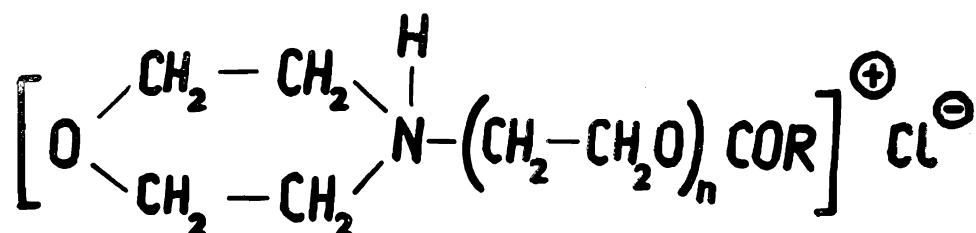
Przykład II. Do autoklawu zaopatrzonego w mieszkadło i urządzenie do wymiany ciepła wprowadza się 3 mole 4-etanolomorfoliny. Następnie w sposób ciągły w temperaturze 100°C i ciśnieniu 3 atmosfer wprowadza się 6 moli ciekłego tlenu etylenu. Po wprowadzeniu tlenu etylenu masę reakcyjną miesza się jeszcze przez 15 minut a po ochłodzeniu przenosi się ją do innego autoklawu, po czym w sposób ciągły, przy stałym mieszaniu w temperaturze 50°C i ciśnieniu atmosferycznym wprowadza się 3 mole chlorku kwasu olejowego. W czasie wkraplania podnosi się temperaturę do 90°C i w tej temperaturze utrzymuje się masę reakcyjną jeszcze przez 20 minut po wkropleniu całej ilości chlorku. Otrzymany produkt stanowi półpłynną masę o zabarwieniu słabo czerwonym.

Przykład III. Do autoklawu zaopatrzonego w mieszkadło i urządzenie do wymiany ciepła wprowadza się 3 mole morfoliny. Następnie w sposób

ciągły w temperaturze 100°C i ciśnieniu 3 atmosfer wprowadza się 9 moli ciekłego tlenku etylenu. Po wprowadzeniu tlenku etylenu masę reakcyjną miesza się jeszcze przez 15 minut a po ochłodzeniu przenosi się ją do innego reaktora, po czym w sposób ciągły, przy stałym mieszaniu w temperaturze 50°C wprowadza się 3 mole chlorku kwasu palmitynowego. W czasie wkraplania podnosi się temperaturę do 90°C i w tej temperaturze utrzymuje masę reakcyjną jeszcze przez 20 minut po wkropleniu całej ilości chlorku. Otrzymany produkt stanowi stałą bezpostaciową miękką masę o zabarwieniu jasno żółtym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pochodnych morfoliny o właściwościach emulgatora polegający na kondensacji morfoliny lub 4-etanolomorfoliny z tlenkiem etylenu, **znamienny tym**, że w temperaturze 90—110°C i przy ciśnieniu 3—5 atmosfer do 3 moli morfoliny wprowadza się w sposób ciągły 9 moli ciekłego tlenku etylenu, względnie do 3 moli 4-etanolomorfoliny wprowadza się w sposób ciągły 6 moli ciekłego tlenku etylenu, po czym do otrzymanego produktu przy ciśnieniu normalnym i temperaturze 50—90°C wprowadza się w sposób ciągły 3 mole chlorku kwasowego zawierającego 14—18 atomów węgla.



Schemat