

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

115 527

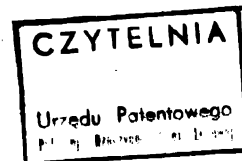
Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.11.78 (P. 211385)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.09.79

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1982



Int. Cl.²

C07D 319/06

Twórcy wynalazku: Wiesława Foltyńska-Maniara, Bogdan Burczyk

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

Sposób wytwarzania nowych, powierzchniowo aktywnych pochodnych 2-alkilo-5,5-dwu-/hydroksymetylo/-1,3-dioksanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych powierzchniowo-aktywnych pochodnych 2-alkilo-5,5-dwu-/hydroksymetylo/-1,3-dioksanów o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, prosty lub rozgałęziony, nasycony względnie nienasycony podstawnik węglowodorowy zawierający 1–19 atomów węgla. Pochodne te odznaczają się aktywnością powierzchniową i dzięki temu znajdują zastosowanie jako środki piorące, myjące, czyszczące, zwilżające, dyspergujące, emulgujące, pieniące itp. środki powierzchniowo-czynne.

Z opisów patentowych: (RFN nr 1543671 i Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3909460 i nr 3948953) znane są niejonowe związki powierzchniowo czynne, otrzymane z pochodnych 2-alkilo-4-hydroksymetylo/-1,3-dioksolanów lub 2-alkilo-5-hydroksy- 1,3-dioksanów, użytych jako półprodukty hydrofobowe. Hydrofoby te uzyskuje się najczęściej w wyniku reakcji długołańcuchowych aldehydów lub ketonów z gliceryną. Cechą charakterystyczną tego typu związków powierzchniowo czynnych jest to, iż będąc pochodnymi cyklicznych acetalu, łatwo ulegają hydrolizie w roztworach kwaśnych.

Znane są z publikacji E.Berlow, R.H.Barth, J.E.Snow – „The Pentaerythritols”, Reinhold Publishing Corp. New York 1958, str. 142–180 pochodne 2-alkilo-5,5-dwu-/hydroksymetylo/- 1,3-dioksanu. Związki te należą do grupy cyklicznych acetalu i można je otrzymać w znanej reakcji aldehydów alifatycznych i pentaerytrytu, lub też innymi znanymi sposobami. Związki te o wzorze 2 nie były jednak stosowane dotąd do syntezy niejonowych związków powierzchniowo czynnych. Ze związków tych można otrzymać pochodne odznaczające się aktywnością powierzchniową, a ich wodne roztwory wykazują szereg typowych własności użytkowych.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych pochodnych 2-alkilo-5,5-dwu-/hydroksymetylo/-1,3-dioksanów, o wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, prosty lub rozgałęziony, nasycony względnie nienasycony podstawnik węglowodorowy, zawierający 1–19 atomów węgla, x oznacza liczbę 1–19, a y oznacza liczbę 19–1 tak, aby suma $x + y = m$ zawierała się w przedziale $2 \leq m \leq 20$.

Istota wynalazku polega na tym, że pochodne 2-alkilo-5,5-dwu-/hydroksymetylo/-1,3-dioksanu o wzorze 2, w którym R oznacza atom wodoru, prosty lub rozgałęziony, nasycony względnie nienasycony podstawnik węglowodorowy, zawierający 1–19 atomów węgla, indywidualnie lub w mieszaninie pochodnych homologicz-

nych, poddaje się reakcji z tlenkiem etylenu, przy czym stosunek molowy związku o wzorze 2 do tlenku etylenu wynosi 1:2 – 1:20, a reakcję prowadzi się w obecności ogólnie znanych katalizatorów reakcji oksyetylenowania, w temperaturze podwyższonej i ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem.

Zasadniczymi korzyściami technicznymi, wynikającymi z zastosowania sposobu wytwarzania nowych pochodnych 1,3-dioksanów o wzorze 1 według wynalazku są: łatwa dostępność wyjściowych surowców, tj. 2-alkilo-5,5-dwu-/hydroksymetylo/-1,3-dioksanów, łatwość przeprowadzenia syntezy nowych ich pochodnych w reakcji addycji tlenku etylenu, brak produktów odpadowych reakcji oksyetylenowania oraz łatwość oczyszczania produktów końcowych. Otrzymane produkty mają dobrą rozpuszczalność w wodzie oraz trwałość w obojętnym lub zasadowym środowisku wodnym, zaś ulegają stosunkowo łatwo hydrolizie w środowisku kwaśnym, co pozwala na ich chemiczną degradację na produkty nieszkodliwe dla naturalnego środowiska wodnego.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania nowych pochodnych 2-alkilo-5,5-dwu-/hydroksymetylo/-1,3-dioksanów oraz na rysunku, na którym schemat 1 przedstawia reakcję 2-alkilo-5,5-dwu-/hydroksymetylo/-1,3-dioksanów z tlenkiem etylenu. Wzór 1 przedstawia oksyetylenowane 2-alkilo-5,5-dwu-/hydroksymetylo/-1,3-dioksany. Wzór 2 przedstawia 2-alkilo-5,5-dwu-/hydroksymetylo/-1,3-dioksany.

Przykład I. Do okrągłodennej kolby, zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną z zabezpieczeniem wodnym i bełkotkę do wprowadzenia tlenku etylenu, wprowadza się $2,04 \times 10^{-2}$ kg (0,1 mola) 2-butylo-5,5-dwu-/hydroksymetylo/-1,3-dioksanu. Po stopieniu substancji i uruchomieniu mieszadła wprowadza się $4,6 \times 10^{-4}$ kg (0,02 mola) Na w postaci metanolanu sodu. Po całkowitym odparowaniu metanolu i osiągnięciu temperatury 393 K, aparaturę przedmuchuje się azotem, a następnie wprowadza się przez bełkotkę $3,08 \times 10^{-2}$ kg (0,7 mola) gazowego tlenku etylenu i prowadzi reakcję w temperaturze 393–403 K. Po całkowitym przyłączeniu tlenku etylenu produkt chłodzi się do temperatury pokojowej, uzyskując produkt dobrze rozpuszczalny w wodzie.

W razie potrzeby z produktu usuwa się katalizator przez wprowadzenie do niego przy ciągłym mieszaniu $5,72 \times 10^{-3}$ kg żywicy jonowymiennej w formie wodorowej np. typu Wofatit-37. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 353 K, aż do uzyskania wartości pH = 7. Po odsączeniu żywicy uzyskuje się około $5,12 \times 10^{-2}$ kg produktu o następujących własnościach: $d_{277}^{293} = 1,1095$, $n_D^{293} = 1,4684$, $M_n = 560,76$, LOH = 200,09.

Przykład II. Do kolby, jak w przykładzie I, wprowadza się $2,46 \times 10^{-2}$ kg (0,1 mola) 2-/1-etylo-pentylo-5,5-dwu-/hydroksymetylo/-1,3-dioksanu, a po jego stopieniu i uruchomieniu mieszadła wprowadza się $4,6 \times 10^{-4}$ kg (0,02 mola) Na w postaci metanolanu sodu. Po całkowitym odparowaniu metanolu i osiągnięciu temperatury 393 K, aparaturę przedmuchuje się azotem, a następnie wprowadza przez bełkotkę $4,4 \times 10^{-2}$ kg (1 mola) gazowego tlenku etylenu i prowadzi reakcję w temperaturze 393–403 K. Po całkowitym przyłączeniu tlenku etylenu produkt chłodzi się do temperatury pokojowej, uzyskując związek dobrze rozpuszczalny w wodzie.

W razie potrzeby z produktu usuwa się katalizator przez wprowadzanie do niego, przy ciągłym mieszaniu $5,72 \times 10^{-3}$ kg żywicy jonowymiennej w formie wodorowej np. typu Wofatit-37. Mieszaninę ogrzewa się przy temperaturze 353 K, aż do uzyskania pH = 7. Po odsączeniu żywicy uzyskuje się około $6,86 \times 10^{-2}$ kg produktu o następujących własnościach: $d_{277}^{293} = 1,066$, $M_n = 736,80$, $n_D^{293} = 1,4670$, LOH = 157,8.

Przykład III. Do kolby, jak w przykładzie I, wprowadza się $2,46 \times 10^{-2}$ kg (0,1 mola) 2-heptylo-5,5-dwu-/hydroksymetylo/-1,3-dioksanu. Po jego stopieniu i uruchomieniu mieszadła wprowadza się $4,6 \times 10^{-4}$ kg (0,02 mola) Na w postaci metanolanu sodu. Po całkowitym odparowaniu metanolu i osiągnięciu temperatury 393 K, aparaturę przedmuchuje się azotem, a następnie wprowadza się przez bełkotkę $5,72 \times 10^{-2}$ kg (1,3 mola) gazowego tlenku etylenu i prowadzi reakcję w temperaturze 393–403 K. Po całkowitym przyłączeniu tlenku etylenu produkt chłodzi się do temperatury pokojowej uzyskując związek dobrze rozpuszczalny w wodzie.

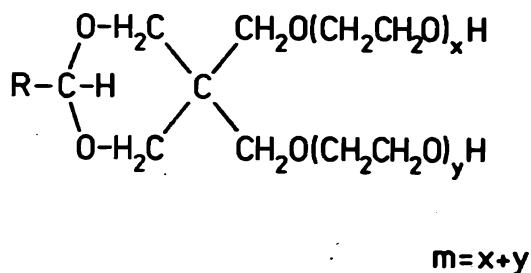
W razie potrzeby z produktu usuwa się katalizator, jak w przykładach I i II, i uzyskuje się około $8,18 \times 10^{-2}$ kg produktu o następujących własnościach: $d_{277}^{293} = 1,1923$, $M_n = 840,00$, $n_D^{293} = 1,4696$, LOH = 137,93.

Przykład IV. Do kolby, jak w przykładzie I, wprowadza się $3,84 \times 10^{-2}$ kg (0,1 mola) 2-/heptadec-9-en-5,5-dwu-/hydroksymetylo/-1,3-dioksanu, po czym stapia się go i uruchamia mieszadło. Następnie wprowadza się $4,6 \times 10^{-4}$ kg (0,02 mola) Na w postaci metanolanu sodu, a następnie odparowuje się wprowadzony metanol, podnosząc jednocześnie temperaturę do 393 K i przedmuchując aparaturę azotem. Z kolei wprowadza

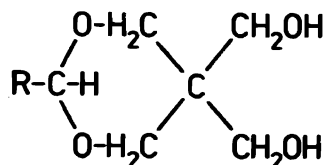
się przez bełkotkę $8,8 \times 10^{-2}$ kg (2 mole) gazowego tlenu etylenu i prowadzi reakcję w temperaturze 393–403 K. Po całkowitym przyłączeniu tlenu etylenu postępuje się, jak w przykładach I–III i uzyskuje się około $12,62 \times 10^{-2}$ kg produktu, stanowiącego pastowatą masę o następujących własnościach: $M_n = 1302,0$; $LOH = 97,6$.

Zastrzeżenie patentowe

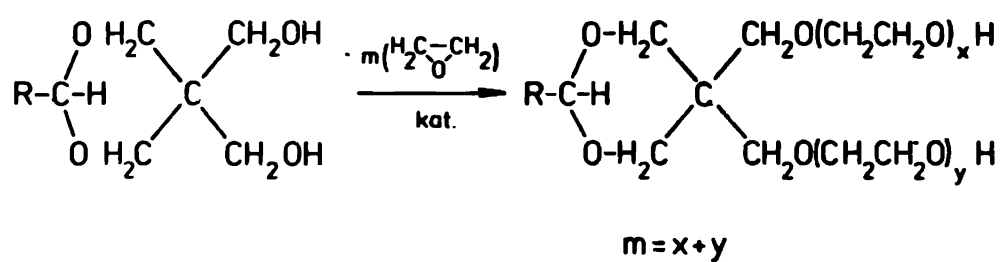
Sposób wytwarzania nowych, powierzchniowo aktywnych pochodnych 2-alkilo-5,5-dwu-/hydroksymetylo-/1,3-dioksanów o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza atom wodoru, prosty lub rozgałęziony, nasycony względnie nienasycony, podstawnik węglowodorowy zawierający 1–19 atomów węgla, x oznacza liczbę 1–19, a y oznacza liczbę 19–1 tak, aby suma $x + y = m$ zawierała się w przedziale $2 \leq m \leq 20$, z n a m i e n n y t y m, że 2-alkilo-5,5-dwu-/hydroksymetylo-/1,3-dioksany, oznaczone ogólnym wzorem 2, w którym R oznacza atom wodoru, prosty lub rozgałęziony, nasycony względnie nienasycony podstawnik węglowodorowy zawierający 1–19 atomów węgla, indywidualnie lub w mieszaninie homologów, poddaje się reakcji z tlenkiem etylenu, przy stosunku molowym związku o wzorze 2 do tlenku etylenu, wynoszącym 1:2 – 1:20, a reakcję prowadzi się w obecności ogólnie znanych katalizatorów oksyetylenowania, w temperaturze podwyższonej i ewentualnie pod zwiększonym ciśnieniem.



Wzór 1.



Wzór 2.



Schemat 1.