

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 680

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,25

Zgłoszono: 13.XII.1969 (P 137 540)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 43/18

Opublikowano: 15.VI.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Bogdan Burczyk, Stanisław Kucharski

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania oksyetylowanych alkoholi terpenowych wolnych od polietylenoglikoli

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania oksyetylowanych alkoholi terpenowych o wzorze ogólnym $RO(CH_2CH_2O)_nH$ nie zawierających polietylenoglikoli, w którym R oznacza rodnik monoterpenowy, a $n=2-15$.

Dotychczas znane sposoby otrzymywania oksyetylowanych alkoholi terpenowych polegają na reakcji węglowodorów terpenowych z glikolami polietylenowymi wobec czynników kwaśnych lub na addycji tlenku etylenu do alkoholi terpenowych wobec zasad jako katalizatorów. W przypadku reakcji węglowodorów terpenowych z odpowiednim glikolem polietylenowym prowadzonej wobec katalizatora kwaśnego, obok właściwego produktu tworzą się także produkty uboczne w wyniku izomerizacji użytego węglowodoru, a także polimerizacji wyjściowego glikolu, w rezultacie czego powstaje mieszanina o trudnym do określenia składzie, zawierająca także glikol polietylenowy.

Bezpośrednia addycja tlenku etylenu do alkoholi terpenowych, które są alkoholami drugo- i trzeciorzędowymi, prowadzona wobec zasad przebiega dość trudno i reakcji tej towarzyszy zawsze polimerizacja tlenku etylenu do poliglikoli, których ilość w produkcie reakcji może dochodzić nawet do 40% wagowych. Glikole polietylenowe powstają nawet wtedy, jeżeli jako katalizatora użyje się metalicznego sodu lub potasu, ponieważ ślady wilgoci dostające się do układu reakcyjnego z zewnątrz powodują tworzenie się z alkoholanu niewielkich

2

ilości wodorotlenku, a ten katalizuje proces także w kierunku polimerizacji tlenku etylenu do polietylenoglikoli.

Dodatkową trudność stanowi fakt dehydratacji alkoholi terpenowych pod wpływem podwyższonej temperatury, np. trzeciorzędowy α -terpineol ulega rozkładowi już od około $130^\circ C$. Woda, która wydziela się podczas dehydratacji tworzy dodatkowe ilości wodorotlenku. Reakcja oksyetylowania jest reakcją egzotermiczną. Utrzymanie temperatury reakcji w wąskim przedziale poniżej temperatury rozkładu alkoholu, ale dostatecznie wysokiej dla zapewnienia dużej szybkości reakcji jest bardzo trudne, zwłaszcza przy użyciu większej ilości reagentów. Oksyetylowanie takich alkoholi terpenowych jak borneol i izoborneol jest bez zastosowania rozpuszczalnika praktycznie niemożliwe, ponieważ temperatura topnienia tych alkoholi wynosi odpowiednio $208^\circ C$ i $214^\circ C$ i jest zaledwie o kilka stopni niższa od ich temperatury wrzenia (rozkładu). Ponadto obydwa alkohole sublimują w podwyższonej temperaturze.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania oksyetylowanych drugo- i trzeciorzędowych alkoholi terpenowych wolnych od polietylenoglikoli, zaś zadaniem wynalazku jest ustalenie takich warunków procesu, w których uniemożliwione byłoby tworzenie się polietylenoglikoli.

Cel ten został osiągnięty przez przeprowadzenie reakcji tlenku etylenu z alkoholami terpenowymi

w roztworze węglowodorów aromatycznych lub alifatycznych, posiadających temperaturę wrzenia w zakresie 110—150°C. Do roztworu alkoholu terpenowego w węglowodorze, ogrzanego do wrzenia, dodaje się metaliczny potas, a po jego rozpuszczeniu wprowadza się wymaganą ilość tlenu etylenu, utrzymując mieszaninę reakcyjną w stanie łagodnego wrzenia, a po skończonej reakcji neutralizuje się kwasem siarkowym lub octowym, odsącza się powstały osad i oddestylowuje się rozpuszczalnik.

Zasadniczą korzyścią techniczną wynikającą z zastosowania sposobu według wynalazku jest odcięcie układu reakcyjnego od dostępu wilgoci przez prowadzenie procesu w warunkach wrzenia mieszaniny reakcyjnej, uniknięcie stosowania wodorotlenków i zapobieżenie ich powstawania z potasu i wilgoci, które to czynniki katalizują proces powstawania polietylenoglikoli, a także łatwość prowadzenia procesu pod normalnym lub podwyższonym ciśnieniem.

Zastosowanie rozpuszczalnika uczyniło możliwym przeprowadzenie oksyetylowania borneolu i isoborneolu w ogóle, ze względu na fakt wysokiej temperatury topnienia tych alkoholi przekraczającej 200°C i leżącej bardzo blisko ich temperatur wrzenia (rozkładu). Produkty otrzymane sposobem według wynalazku stanowią w zależności od ilości dodanego tlenu etylenu — gęste, oleiste ciecz lub ciała stałe i można je stosować jako pianotwórcze odczynniki flotacyjne, emulgatory, zwilżacze, środki powierzchniowo-czynne, zmiękczacze itp.

Sposób według wynalazku jest przedstawiony w niżej podanych przykładach.

Przykład I. Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło z zamknięciem rtęciowym, chłodnicę zwrotną, termometr i bełkotkę dla doprowadzenia tlenu etylenu umieszcza się 154 części wagowe borneolu i 300 części wagowych kwasu i dodaje się 4 części wagowe potasu, a po jego rozpuszczeniu przez bełkotkę wprowadza się 176 części wagowych tlenu etylenu w postaci pary, utrzymując mieszaninę reakcyjną w stanie łagodnego wrzenia. Po ochłodzeniu mieszaninę poreakcyjną neutralizuje się kwasem siarkowym do wartości pH=7, odsącza się wytrącony osad i oddestylowuje się kwas. Otrzymany produkt w ilości 325 części wagowych stanowi oleistą ciecz, barwy ciemnoczerwonej.

Przykład II. Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło z zamknięciem rtęciowym, chłodnicę zwrotną, termometr i bełkotkę dla doprowadzenia tlenu etylenu umieszcza się 154 części wagowe isoborneolu i 300 części wagowych

frakcji benzynowej, wrzącej w zakresie 120—140°C i dodaje się 8 części wagowych potasu, a po jego rozpuszczeniu przez bełkotkę wprowadza się 264 części wagowe tlenu etylenu w postaci pary, utrzymując mieszaninę reakcyjną w stanie łagodnego wrzenia. Dalsze postępowanie jak w przykładzie I. Otrzymany produkt w ilości 415 części wagowych stanowi oleistą ciecz, barwy ciemnobrazowej.

Przykład III. Do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło z zamknięciem rtęciowym, chłodnicę zwrotną, termometr i bełkotkę dla doprowadzenia tlenu etylenu umieszcza się 154 części wagowe α -terpineolu i 300 części wagowych toluenu i dodaje się 30 części wagowych potasu, a po jego rozpuszczeniu przez bełkotkę wprowadza się 308 części wagowych tlenu etylenu w postaci pary utrzymując mieszaninę reakcyjną w stanie łagodnego wrzenia. Po ochłodzeniu mieszaninę poreakcyjną neutralizuje się kwasem octowym doprowadzając do wartości pH=7, odsącza się wytrącony osad i oddestylowuje się toluen. Uzyskany produkt w ilości 425 części wagowych stanowi bardzo gęstą ciecz, barwy ciemnobrazowej i jest rozpuszczalny w wodzie.

Przykład IV. Sposób wykonania jak przykład I z tym, że wprowadza się 440 części wagowych tlenu etylenu. Uzyskany produkt w ilości 590 części wagowych ma barwę brązową, jest stały w temperaturze pokojowej i łatwo rozpuszcza się w wodzie.

Przykład V. Sposób wykonania jak w przykładzie III z tym, że wprowadza się 660 części wagowych tlenu etylenu. Uzyskany produkt w ilości 810 części wagowych ma barwę brązową, jest stały i łatwo rozpuszczalny w wodzie.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania oksyetylowanych alkoholi terpenowych wolnych od polietylenoglikoli przez działanie tlenkiem etylenu na alkohol terpenowy w środowisku alkalicznym, **znamienny tym**, że reakcję tlenu etylenu z alkoholem terpenowym prowadzi się w roztworze węglowodorów aromatycznych lub alifatycznych o temperaturze wrzenia w zakresie 110—150°C, przy czym do wrzącego roztworu alkoholu w węglowodorze dodaje się metaliczny potas, a po jego rozpuszczeniu wprowadza się tlenek etylenu przy łagodnym wrzeniu mieszaniny reakcyjnej, neutralizuje po skończonej reakcji mieszaninę poreakcyjną kwasem siarkowym lub octowym, odsącza następnie wytworzony osad i oddestylowuje rozpuszczalnik.