



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

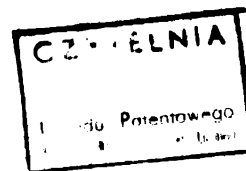
Int. Cl.³ C07F 9/08

Zgłoszono: 12.06.79 (P. 216338)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.10.81

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1984



Twórcy wynalazku: Piotr Bielowski, Edward Mularczyk, Jerzy Perka,
Stanisław Ropuszyński, Krystyna Rutkowska

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

Sposób wytwarzania nowych estrów glicydowych kwasów dwualkilofosforowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów glicydowych kwasów dwualkilofosforowych, o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza rodnik alkilowy zawierający od 6 do 18 atomów węgla. Estry te znajdują zastosowanie jako inhibitory korozji.

Sposób według wynalazku polega na tym, że sole metali alkalicznych kwasów dwualkilofosforowych, o ogólnym wzorze $\text{RO}/_2\text{P/O/OH}$, w którym R oznacza rodnik alkilowy zawierający od 6 do 18 atomów węgla, poddaje się reakcji z epichlorohydryną, w obecności czwartorzędowych soli amonowych. W wyniku powyższego otrzymuje się estry o czystości około 90–95%, wydajność procesu wynosi powyżej 90%.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania estrów glicydowych kwasów dwu/2-etyloheksylo/fosforowego i dwulaurylofosforowego.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej, po pojemności 0,5 dm³, umieszcza się 32,3 g (0,1 mola) kwasu dwu/2-etyloheksylo/fosforowego i 4g (0,1 mola) wodorotlenku sodowego, rozpuszczonego w 80 cm³ alkoholu metylowego. Odczyn roztworu, po dodaniu wodorotlenku sodowego, jest obojętny. Następnie, na wrzącej łaźni wodnej, pod zmniejszonym ciśnieniem pompki wodnej, oddestylowuje się alkohol metylowy. Pozostałość stanowi sól sodowa kwasu dwu/2-etyloheksylo/fosforowego, w ilości 35,5 g. Sól ta ma postać białej, stałej substancji bezpostaciowej, o zawartości fosforu 8,90% wagowego. Zawartość fosforu wyznaczona obliczeniowo wynosi 8,99% wagowego. Otrzymaną sól sodową umieszcza się w kolbie, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i termometr i dodaje się 138,8 g (1,5 mola) epichlorohydryny. Mieszając zawartość kolby, ogrzewa się ją do temperatury około 100°C i wprowadza katalizator, który jest 1,9 g (0,01 mola) chlorku benzylotrójmetyloamoniowego. Mieszaninę reakcyjną podgrzewa się do temperatury wrzenia, którą utrzymuje się przez okres 1 h. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej, zawartość kolby przenosi się do rozdzielacza i wytrząsa ze 100 cm³ wody, a następnie pozostawia do rozwarstwienia. Wydzieloną warstwę dolną umieszcza się w kolbie destylacyjnej i oddestylowuje nadmiar epichlorohydryny, na wrzącej łaźni wodnej i pod zmniejszonym ciśnieniem pompki wodnej. Pozostałość podestylacyjna, w ilości 36,4 g jest produktem końcowym. Otrzymany ester

glicydowy kwasu dwu/2-etyloheksylo/fosforowego jest cieczą o żółtawej barwie, współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,4480$ i gęstości $d_4^{20} = 1,0009$. Wydajność reakcji wynosi 96,3%. Zawartość fosforu w produkcie końcowym wynosi: 8,18% wagowego — wartość obliczona, 8,20% wagowego — wartość oznaczona. Liczba epoksydowa obliczona 0,264, oznaczona 0,254. Czystość produktu, w oparciu o liczbę epoksydową wynosi 96,2%.

Przykład II. Sposób postępowania jest analogiczny jak opisano w przykładzie pierwszym, z tą różnicą, że jako katalizatora dodaje się 3,6 g bromku cetylotrójmetyloamoniowego. Produktem końcowym jest ester glicydowy kwasu dwu/2-etyloheksylo/fosforowego, w ilości 35,1 g mający postać żółtej cieczy o własnościach podanych w przykładzie pierwszym. Wydajność procesu wynosi 92,8%. Zawartość fosforu w estrze: obliczona — 8,18% wagowego, oznaczona — 8,12% wagowego. Liczba epoksydowa: obliczona — 0,264, oznaczona — 0,252. Czystość produktu końcowego, w oparciu o liczbę epoksydową, wynosi 95,4%.

Przykład III. W kolbie, jak w przykładzie pierwszym umieszcza się 32,3 g kwasu dwu/2-etyloheksylo/fosforowego i 5,6 g (0,1 mola) wodorotlenku potasowego, rozpuszczonego w 50 cm³ alkoholu metylowego. Dalej postępuje się identycznie jak opisano w przykładzie pierwszym. Otrzymuje się 37,7 g produktu końcowego w postaci żółtej cieczy o własnościach identycznych jak podano w przykładzie pierwszym. Wydajność procesu wynosi 99,7%. Zawartość fosforu w wytworzonym estrze wynosi: 8,18% wagowego — obliczona, 8,22% wagowego — oznaczona. Liczba epoksydowa obliczona — 0,264, oznaczona — 0,238. Czystość produktu końcowego, w oparciu o liczbę epoksydową wynosi 90,1%.

Przykład IV. W kolbie trójszyjnej, o pojemności 0,5 dcm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i termometr, umieszcza się 22,9 g (0,05 mola) soli sodowej kwasu dwulaurylofosforowego i 69,4 g (0,75 mola) epichlorohydryny. Mieszając zawartość kolby ogrzewa się ją do temperatury około 100°C, dodaje się 1,9 g chlorku benzylotrójmetyloamoniowego i dalej postępuje się identycznie jak opisano w przykładzie pierwszym. Otrzymuje się 23,7 g estru glicydowego kwasu dwulaurylofosforowego, w postaci żółtej cieczy o współczynniku załamania światła $n_D^{20} = 1,4539$ i gęstości $d_4^{20} = 0,9619$. Wydajność procesu wynosi 96,7%. Zawartość fosforu w produkcie końcowym wynosi: obliczona — 6,31% wagowego, oznaczona — 5,87% wagowego. Liczba epoksydowa obliczona — 0,204, oznaczona — 0,182. Czystość produktu końcowego, w oparciu o liczbę epoksydową, wynosi 89,2%. Tak wytworzony ester użyto jako modyfikator żywicy alkidowych w roztworze ksylenu, po czym zmodyfikowaną żywicę naniesiono na płytki stalowe i poddano działaniu roztworu chlorku sodu. W wyniku badań stwierdzono wzrost odporności antykorozyjnej średnio o 35%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych estrów glicydowych kwasów dwualkilofosforowych, o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza rodnik alkilowy zawierający od 6 do 18 atomów węgla, **znamienny tym**, że sole metali alkalicznych kwasów dwualkilofosforowych o ogólnym wzorze $(RO)_2P(O)OH$, w którym R ma podane wyżej znaczenie, poddaje się reakcji z epichlorohydryną, w obecności czwartorzędowych soli amoniowych.

