

2

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 68094

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Kl. 12o,5/04

Zgłoszono: 16.VII.1969 (P 134 851)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

MKP C07f 9/08

Opublikowano: 31.VIII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Ropuszyński, Włodzimierz Jasiński

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

## Sposób wytwarzania fosforanów estrów wyższych kwasów tłuszczowych i dwuanhydrosorbitu o właściwościach dyspergujących i emulgujących

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fosforanów estrów wyższych kwasów tłuszczowych i dwuanhydrosorbitu o właściwościach dyspergujących i emulgujących.

Znane są sposoby otrzymywania fosforanów alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych, etanoloamidów kwasów tłuszczowych, pochodnych oksyetylowanych hydroksykwasów, stosowanych jako emulgatory, inhibitory korozji, dodatki do środków myjących i tym podobne. Związki te otrzymuje się działaniem na wyżej wymienione pochodne kwasem fosforowym bez lub z dodatkiem pięciotlenku fosforu, samym pięciotlenkiem fosforu, kwasem pirofosforowym, trójchlorkiem fosforu w obecności chlorku glinowego z następnym utlenieniem, tlenochlorkiem fosforu w podwyższonych temperaturach rzędu 140—260°C.

Stwierdzono, że fosforany estrów wyższych kwasów tłuszczowych i dwuanhydrosorbitu, stanowiące związki dotychczas nieznane, posiadają bardzo dobre właściwości dyspergujące i emulgujące, przy czym można je otrzymać w sposób prosty w niskiej temperaturze i przy zastosowaniu łatwo dostępnych surowców.

Sposobem według wynalazku estry te otrzymuje się z estrów kwasów tłuszczowych i dwuanhydrosorbitu w roztworze nieaktywnego rozpuszczalnika organicznego z dodatkiem aminy przez estryfikację w temperaturze 5—30°C tlenochlorkiem fosforu w

2

ilości 0,2—5 moli na mol estru, a otrzymane chloropochodne hydrolizuje się za pomocą wody, zaś produkt hydrolizy przeprowadza się w sól sodową za pomocą węglanu sodowego.

Niezależnie od stosunku molowego substratów otrzymuje się produkt składający się z mieszaniny następujących fosforanów, a mianowicie 2-fosforanu 5-estru wyższego kwasu tłuszczowego 1,4-3,6-dwuanhydro-D-sorbitu przedstawionego na rysunku wzorem 1, 2-2'-dwufosforanu dwu-(5-estru wyższego kwasu tłuszczowego 1,4-3,6-dwuanhydro-D-sorbitu) przedstawionego na rysunku wzorem 2, i 2,2',2''-fosforanu trój-(5-estru wyższego kwasu tłuszczowego 1,4-3,6-dwuanhydro-D-sorbitu) przedstawionego na rysunku wzorem 3. Właściwości dyspergujące otrzymanych fosforanów estrów wyższych kwasów tłuszczowych określa się w następujący sposób. Próbkę otrzymaną przez dodatek do ksylenu 0,5—1% fosforanu jako dyspergatora i przy użyciu jako pigmentu żółcieni żelazowej lub chromowej wytrząsa się w ciągu 10 minut, a następnie pozostawia na 72 godziny do sedymentacji. Zdolność dyspergowania określa się przez oznaczanie objętości sedymentacyjnej pigmentu, przy czym objętość sedymentacyjną pigmentu w próbce bez dyspergatora przyjęto za 100. Im dyspergator wykazuje lepsze właściwości, tym mniejsza jest objętość sedymentacyjna. Właściwości dyspergujące fosforanów otrzymanych spo-

sobem według wynalazku określone są liczbami 8—33 dla żółci żelazowej oraz 14—22 dla żółci chromowej, w porównaniu z własnościami dyspergującymi znanych środków emulgująco-dyspergujących, które określone są liczbami 86 dla żółci żelazowej oraz 54—67 dla żółci chromowej. Własności emulgujące otrzymanych fosforanów estrów wyższych kwasów tłuszczowych określają się w następujący sposób. Emulsję z różnych ilości ksyleny i wody oraz dodatku 1% fosforanu jako emulgatora sporządza się w taki sposób, że w naczyniu homogenizatora umieszcza się wodę do której w czasie mieszania przy szybkości mieszania 4000 obr/min wkrapla się w ciągu 5 minut ksylen wraz z rozpuszczonym w nim emulgatorem, przy czym emulsję miesza się przez 10 minut. Własności emulgujące fosforanów otrzymanych sposobem według wynalazku charakteryzują się trwałością emulsji wynoszącą 20—600 dni, w porównaniu z własnościami emulgującymi znanych środków emulgująco-dyspergujących, których emulsje mają trwałość od natychmiastowego rozdziału do 140 dni.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład I. W kolbie trójzszyjnej zaopatrzonej w mieszadło z zamknięciem rtęciowym, termometr, wkraplacz i odpowietrzenie w postaci rurki wypełnionej chlorkiem wapniowym, umieszcza się 41,1 g oleinianu dwuanhydrosorbitu, a następnie dodaje 123,2 g osuszonego benzenu i 11,2 g osuszonej pirydyny. Do tak przygotowanej mieszaniny podczas mieszania wkrapla się w ciągu 5 minut 13,2 g 50-procentowego roztworu tlenochloru fosforu w benzenie, utrzymując temperaturę 15—20°C przez ochłodzenie wodą z lodem. Po wprowadzeniu całkowitej ilości roztworu tlenochloru fosforu, mieszanie kontynuuje się jeszcze przez 1 godzinę. Wytrącony osadza się na lejku Büchnera. Przesącz przynosi się do kolby trójzszyjnej i poddaje w temperaturze 30°C hydrolizie za pomocą 0,5 g wody. Produkty hydrolizy zobojętnia się do pH=7 za pomocą węgla sodowego w początkowym okresie w temperaturze 30°C, a pod koniec procesu temperaturę podnosi się do 50°C. Wytrącone sole nieorganiczne odsączają się na lejku Büchnera, a z roztworu usuwa się rozpuszczalnik przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem. W ten sposób otrzymuje się 40 g gotowego produktu co stanowi 94% wydajności teoretycznej. Gotowy produkt posiada konsystencję gęstej cieczy, barwy żółtej, współczynnik załamania światła  $n_{20}^{20}=1,4848$ , zawartość fosforu — 2,40%. Skład produktu reakcji jest następujący, a mianowicie 36,85% molo- wych 2-dwufosforanu 5-oleinianu 1,4-3,6-dwuanhydro-D-sorbitu, 25,09% molo- wych 2,2'-dwufosforanu dwu-(5-oleinianu 1,4-3,6-dwuanhydro-D-sorbitu) i 38,06% molo- wych 2,2,2''-fosforanu trój-(5-oleinianu 1,4-3,6-dwuanhydro-D-sorbitu). Własności dyspergujące: 0,5—1%-owy dodatek fosforanów do ksy- lenu po 72 godzinach sedymentacji daje objętość sedymentacyjną 32,2 dla żółci żelazowej i 17,9 dla żółci chromowej. Własności emulgujące: zmieszane w homogenizatorze przy szybkości mieszania 4000 obr/min w ciągu 10 minut równe ilo- 55

ci wody i ksyleny z 1%-owym dodatkiem fosforanów dają emulsję o trwałości 40 dni.

Przykład II. W kolbie trójzszyjnej jak w przykładzie I umieszcza się 41,1 g oleinianu dwuanhydrosorbitu, a następnie dodaje się 123,2 g osuszonego benzenu i 15,6 g osuszonej pirydyny. Do tak przygotowanej mieszaniny podczas mieszania wkrapla się w ciągu 5 minut 27,4 g 50 procentowego roztworu tlenochloru fosforu w benzenie, utrzymując temperaturę 15—20°C przez chłodzenie wodą z lodem. Po wprowadzeniu całkowitej ilości roztworu tlenochloru fosforu, mieszanie kontynuuje się jeszcze przez 1 godzinę. Następnie postępuje się jak w przykładzie I a otrzymane chlorofosforany hydrolizuje się za pomocą 0,9 g wody w temperaturze 30°C. Produkty hydrolizy zobojętniają się do pH=7 za pomocą 18 g węgla sodowego, w początkowym okresie w temperaturze 30°C, a pod koniec procesu temperaturę podnosi się do 50°C. Wytrącone sole nieorganiczne odsączają się na lejku Büchnera, a z roztworu usuwa się rozpuszczalnik przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem. W ten sposób otrzymuje się 42 g gotowego produktu co stanowi 92% wydajności teoretycznej. Gotowy produkt posiada konsystencję mazistą, barwę żółtą, współczynnik załamania światła  $n_{20}^{20}=1,4823$ , zawartość fosforu — 3,40%. Skład produktu reakcji jest następujący, a mianowicie 67,75% molo- wych 2-dwufosforanu 5-oleinianu 1,4-3,6-dwuanhydro-D-sorbitu, 11,97% molo- wych 2,2'-dwufosforanu dwu-(5-oleinianu 1,4-3,6-dwuanhydro-D-sorbitu) i 20,28% molo- wych 2,2,2''-fosforanu trój-(5-oleinianu 1,4-3,6-dwuanhydro-D-sorbitu). Własności dyspergujące: 0,5—1%-owy dodatek fosforanów do ksy- lenu po 72 godzinach sedymentacji daje objętość sedymentacyjną 8,7 dla żółci żelazowej i 14,3 dla żółci chromowej. Własności emulgujące: zmieszane w homogenizatorze przy szybkości mieszania 4000 obr/min w ciągu 10 minut równe ilości wody i ksy- lenu z 1%-owym dodatkiem fosforanów dają emulsję o trwałości 600 dni.

Przykład III. W kolbie trójzszyjnej jak w przykładzie I umieszcza się 41,1 g oleinianu dwuanhydrosorbitu, a następnie dodaje się 123,2 g osuszonego benzenu i 17,4 g osuszonej pirydyny. Do tak przygotowanej mieszaniny podczas mieszania wkrapla się w ciągu 5 minut 61,4 g 50-procentowego tlenochloru fosforu w benzenie, utrzymując temperaturę 15—30°C przez chłodzenie wodą z lodem. Po wprowadzeniu całkowitej ilości roztworu tlenochloru fosforu mieszanie kontynuuje się jeszcze przez 1 godzinę. Następnie postępuje się jak w przykładzie I, a otrzymane chlorofosforany hydrolizuje się za pomocą 3,6 g wody w temperaturze 30°C. Produkty hydrolizy zobojętniają się do pH=7 za pomocą 53 g węgla sodowego, w początkowym okresie w temperaturze 30°C, a pod koniec procesu temperaturę podnosi się do 50°C. Wytrącone sole nieorganiczne odsączają się na lejku Büchnera, a z roztworu usuwa się rozpuszczalnik przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem. W ten sposób otrzymuje się 39 g gotowego produktu co stanowi 73% wydajności teoretycznej. Gotowy produkt posiada konsystencję mazistą, barwy żółtej, współczynnik 55

załamania światła  $n_{20}^{20}=1,4730$ , zawartość fosforu — 5,88%. Skład produktu reakcji jest następujący, a mianowicie 64,86% molowych 2-dwufosforanu 5-oleinianu 1,4-3,6-dwuanhydro-D-sorbitu, 16,43% molowych 2,2'-dwufosforanu dwu-(5-oleinianu 1,4-3,6-dwuanhydro-D-sorbitu) i 18,71% molowych 2,2',2''-fosforanu trój-(5-oleinianu 1,4-3,6-dwuanhydro-D-sorbitu).

Własności dyspergujące: 0,5—1%-owy dodatek fosforanów do ksylenu po 72 godzinach sedymentacji daje objętość sedymentacyjną 11,9 dla żółci żelazowej i 21,4 dla żółci chromowej. Własności emulgujące: zmieszane w homogenizatorze przy szybkości mieszania 4000 obr/min w ciągu 10 minut równe ilości wody i ksylenu z 1%-owym

dodatkiem fosforanów dają emulsję o trwałości 20 dni.

#### Zastrzeżenie patentowe

- 5 Sposób wytwarzania fosforanów estrów wyższych kwasów tłuszczowych i dwuanhydrosorbitu o właściwościach dyspergujących i emulgujących, **znamienny tym**, że estry wyższych kwasów tłuszczowych i dwuanhydrosorbitu w roztworze nieaktywnego rozpuszczalnika organicznego z dodatkiem aminy estryfikuje się tlenochlorkiem fosforu w ilości 0,2—5 moli na mol estru, przy czym estryfikację prowadzi się w temperaturze 5—30°C, a otrzymane chloropochodne hydrolizuje się i zobojętnia węglanem sodowym.

#### Errata

Łam	Wiersz	Jest	Powinno być
3	9	Emulsję z różnych	Emulsję z równych
4	17	zobojętniania się	zobojętnia się
5	10	po 72 godzinach sedymentacji	po 72 godzinach sedymentacji

