



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203421
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 11 D 1/83

1/83

(22) Přihlášeno 07 07 78
(21) [FV 4540-78]

(40) Zveřejněno 30 08 80

(45) Vydáno 15 09 82

(75)
Autor vynálezu

RANNÝ MOJMÍR ing. CSc., PRAHA, ČERNÝ PŘEMYSL ing., OLMOUC,
MALÝ ANTONÍN dr. ing. CSc., NOVÁK JAN ing. CSc., RŮŽIČKA VLASTIMIL
prof. dr. ing. DrSc., SEDLÁČEK JIŘÍ ing., SOUČEK JIŘÍ ing. CSc.,
SOVA BRANKO ing., TŮMA JAN ing. a ZBÍROVSKÝ MIROSLAV doc. ing.
CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby povrchově aktivních esterů kyseliny fosforečné

1

Tento vynález se týká způsobu výroby povrchově aktivních esterů kyseliny fosforečné fosforylací lipofilních sloučenin, obsahující v molekule jeden nebo více uhlovodíkových řetězců a nejméně jednu hydroxylovou skupinu, oxidem fosforečným, předem dispergovaným v kyselém esteru kyseliny fosforečné stejného složení jako má produkt.

Až dosud se podobné látky vyráběly například postupným přidáváním práškovitého oxidu fosforečného do lipofilní suroviny (USA P. 2 177 983, Br. P. 1 032 465); při styku práškového oxidu s fosforylovanou surovinou docházelo ke slepování oxidu do hrudek, které nebylo možno rozptýlit ani intenzivním mícháním. Výťažky takových reakcí, počítána na použitý oxid fosforečný, byla nízká a produkty nebyly homogenní. Tyto nedostatky se řešily buď fosforylací v inertních rozpouštědlech, jako je diisopropylether (Fr. P. 819 918), případně dispergací oxidu fosforečného v inertním prostředí, jako jsou např. triacylglyceroly (podle autorského osvědčení číslo 173 220). Také tyto postupy měly určité nevýhody; fosforylace v rozpouštědlech se značně snižovala kapacita výrobního zařízení a rozpouštědlo bylo třeba z produktu odstraňovat destilací.

Aplikace oxidu fosforečného ve formě dis-

2

perse v inertních látkách vede k zavádění cizích složek do produktu a k snižování obsahu vlastní účinné složky.

Uvedené nevýhody nemá postup podle vynálezu, při kterém se 1 mol lipofilních sloučenin, obsahujících v molekule jeden nebo více uhlovodíkových řetězců se 4 až 28 atomy uhlíku a nejméně jednu hydroxylovou skupinu fosforyluje 0,1 až 2 moly oxidu fosforečného za teplot 0 až 150 °C, přičemž k fosforylaci se použije disperse 1 hmot. dílu oxidu fosforečného v 0,3 až 6 hmot. dílech kyselého esteru kyseliny fosforečné stejného složení, jako má produkt.

Potřebný kyselý ester pro dispersi se získá buď z předchozí produkce, nebo se připraví některým z výše uvedených klasických postupů. Při fosforylaci podle našeho postupu je oxid fosforečný rovnoměrně rozptýlen v reakční směsi a kyselý ester, použitý k dispergaci se v závěrečné výrobní fázi převede neutralizací vhodnou alkálií na žádanou aktivní látku.

Výchozí lipofilní látkou mohou být jakékoliv sloučeniny, které v molekule obsahují jeden nebo několik uhlovodíkových řetězců se 4 až 28 atomy uhlíku, a to jak nasyčené, tak i nenasycené, a dále alespoň jednu hydroxylovou skupinu schopnou fosforylace. Jsou to např. mastné alkoholy a al-

kylfenoly a jejich ethoxylované a propoxylované deriváty, dále ethoxylované a propoxylované mastné kyseliny, estery mastných kyselin s glycerolem, polyglycerolem, s glykoly a jejich ethoxylované a propoxylované deriváty, hydroxykarboxylové kyseliny, estery mastných kyselin s cukry a jejich ethoxylované a propoxylované deriváty apod. K neutralizaci kyselých produktů fosforylace lze použít kteroukoliv vhodnou alkálii, např. amoniak, uhličitán nebo hydroxid sodný, draselný, lithný, vápenatý, hořečnatý, železnatý a železitý, oxid vápenatý, hořečnatý, železnatý, železitý a hlinitý, dále ethanolaminy, isopropanolaminy, morfolin aj.

Jak je vidět z následujících příkladů, které však rozsah vynálezu neomezuji, fosforylované produkty vyrobené podle našeho postupu (příklady 2, 4 a 5) jsou homogenní a obsahují více aktivní látky než produkty, připravené klasickými postupy (příklady 1 a 3).

Příklad 1

K 700 kg isononylfenoltriglykoetheru byl za teploty 40 °C a intenzivního míchání během 20 minut přidáno 140 kg práškového oxidu fosforečného. Pak byla během 30 minut za stálého míchání teplota zvýšena na 90 °C a udržována na této výši 5 hodin. Po ochlazení na 50 °C bylo 200 kg kyselého produktu přečerpáno do chlazeného zásobníku a zbytek v reakčním kotli byl neutralizován 290 kg triethanolaminu a obsah sušiny upraven přidáním vody na 50 hmot. %. Světle hnědý produkt se rozsadil na dvě vrstvy. Analýsou průměrného vzorku bylo zjištěno, že obsahuje 87 hmot. % organicky a 13 hmot. % anorganicky vázaného fosforu; tzn., že značná část oxidu fosforečného nezreagovala a zůstala v produktu ve formě anorganického fosfátu.

Příklad 2

K 700 kg isononylfenoltriglykoetheru byla za teploty 40 °C a za stálého míchání najednou přidána disperze 140 kg oxidu fosforečného ve 140 g kyselého produktu, připraveného podle postupu 1 a odebraného z reakční směsi ještě před neutralizací; teplota pak byla za míchání během 30 minut zvýšena na 90 °C a udržována na této výši 3 hodiny. Po ochlazení na 50 °C bylo 200 kg kyselého produktu přečerpáno do zásobníku chlazeného vodou. Zbytek v reakčním kotli byl neutralizován 320 kg triethanolaminu a obsah sušiny byl přidáním vody upraven na 50 hmot. %. Světle hnědý produkt byl homogenní a obsahoval 96 hmot. procent organicky vázaného fosforu, což je

podstatně vyšší výtěžek než při postupu podle příkladu 1. Výtěžek fosforylace se ještě zvýší, když se použije disperze oxidu fosforečného v kyselém produktu, vyrobeném podle příkladu 2.

Příklad 3

1000 kg směsi, obsahující 22 hmot. % monoacylglycerolů, 52 hmot. % diacylglycerolů a 26 hmot. % triacylglycerolů z řepkového oleje bylo zahřáto na 70 °C a během 20 minut bylo přidáno za intenzivního míchání, 100 kg práškového oxidu fosforečného. Teplota pak byla zvýšena na 80 °C a udržována na této výši 3 hodiny. Po ochlazení na 70 °C bylo 200 kg kyselého produktu přečerpáno do zásobníku chlazeného vodou a zbytek reakční směsi byl neutralizován plynným amoniakem. Směs se po ochlazení na 25 °C rozsadila na 2 vrstvy; spodní, cca 25 hmot. % obsahovala 9,2 hmot. % fosforu, vrchní vrstva pouze 2,1 hmot. % fosforu. Z bilance fosforu vyplývá, že v produktu (horní vrstvě) bylo obsaženo pouze 40 % oxidu fosforečného vzatého k reakci.

Příklad 4

K 1000 kg směsi acylglycerolů stejného složení jako v příkladu 3, zahřáté na 70 °C byla za míchání přidána disperze 100 kg oxidu fosforečného ve 100 kg kyselého produktu fosforylace z pokusu 3. Teplota pak byla udržována na 80 °C po dobu 2 hodin a po ochlazení na 70 °C bylo 200 kg kyselého produktu přečerpáno do chlazeného zásobníku a zbytek reakční směsi byl zneutralizován plynným amoniakem. Po ochlazení na 25 °C se produkt rozdělil na dvě vrstvy; spodní, cca 1,1 hmot. %, obsahovala 7,3 hmot. % fosforu, vrchní pak 3,9 hmot. procent, tj. více než 80 hmot. % výchozího oxidu fosforečného zreagovalo na žádaný výrobek.

Příklad 5

1000 kg směsi acylglycerolů stejného složení jako v příkladu 3 a 4 bylo stejným postupem jako v příkladu 4 smícháno s dispersí 100 kg oxidu fosforečného v 100 kg kyselého produktu z pokusu podle příkladu 4. Reakce probíhala 2 hodiny při 80 °C. Po neutralizaci plynným amoniakem při 70 °C a po ochlazení na 25 °C byl získán homogenní produkt, který obsahoval 4,3 hmot. % fosforu, tzn., že veškerý oxid fosforečný v násadě zreagoval na žádaný organický fosfát.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby povrchově aktivních esterů kyseliny fosforečné fosforylací lipofilních sloučenin, obsahujících v molekule jeden nebo více uhlovodíkových řetězců se 4 až 28 atomy uhlíku a nejméně jednu hydroxylovou skupinu, 0,1 až 2 moly oxidu fosfo-

rečného na 1 mol lipofilní sloučeniny za teplot 0 až 150 °C, vyznačený tím, že k fosforylaci se použije disperze 1 hmot. dílu oxidu fosforečného v 0,3 až 6 hmot. dílech kyselého esteru kyseliny fosforečné stejného složení, jako má produkt.