

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246203 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441023**

(22) Data zgłoszenia: **2022.04.26**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.10.30 BUP 44/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.16 WUP 51/2024**

(51) MKP:

C07F 9/09 (2006.01)

B01F 23/53 (2022.01)

(73) Uprawniony z patentu:

PCC EXOL SPÓŁKA AKCYJNA, Brzeg Dolny, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

RENATA FRĄCKOWIAK, Wrocław, PL

MONIKA SŁOWIKOWSKA, Wrocław, PL

PATRYCJA LEWANDOWSKA, Wrocław, PL

MARTA KOŁODZIEJ, Jawiszowice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Janoszek, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania monoestrów i diestrów kwasów fosforowych z alkoholi

PL 246203 B1

Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych w reakcji alkoholi z pięciotlenkiem fosforu z wykorzystaniem wysokosprawnego i kombinowanego mieszania zmiennego na poszczególnych etapach procesu.

Technologia wytwarzania mieszaniny mono- i diestrów kwasów fosforowych z alkoholi tłuszczowych i ich alkoksylowanych pochodnych jest dobrze znana w stanie techniki. Typowy proces, opiera się na reakcji 1-rzędowego alkoholu z pięciotlenkiem fosforu, a reakcję prowadzi się w temperaturze 25–110°C. Pierwszy etap syntezy polega na dozowaniu sypkiego pięciotlenku fosforu do ciekłego surowca, tj. alkoholu takiego jak alkiloalkohol, alkiloaryloalkohol, alkiloeteroalkohol, alkiloaryloeteroalkohol lub pochodnych tych związków. Sposób wytwarzania estrów fosforanowych obejmuje dwa etapy: etap dozowania pięciotlenku fosforu do surowca oraz etap estryfikacji i standaryzacji, w którym po dodaniu wody dochodzi do hydrolizy polimerycznych form estrów kwasów fosforowych.

Rozwiązanie według opisu GB 791977 A wskazuje optymalny stosunek molowy P_2O_5 do alkoholu na 1 do 3 moli. W sposobie tym pięciotlenek fosforu jest stopniowo dozowany do mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 40–50°C, a po skończeniu jego dozowania, proces jest dalej prowadzony w temperaturze 90–110°C.

W dokumencie US 3,346,670 A ujawniono dodatek kwasu mineralnego, takiego jak kwas fosfinowy w ilości 0,1–0,8% masy reakcyjnej, który pozytywnie wpływa na barwę produkowanych estrów kwasów fosforowych.

Z dokumentu US 3,004,057 A znany jest sposób w którym wykorzystuje się P_2O_5 i alkohol w stosunku molowym 1 do 2–4,5 mola. Reakcję prowadzi się z dodatkiem kwasu fosfinowego, w temperaturze od temp. pokojowej do temp. 110°C.

W opisach patentowych US 4126650 A i US 3318982 A ujawniono dodatek nadtlenu wodoru na końcowym etapie syntezy (etapie standaryzacji) poprawiający barwę powstających produktów.

W dokumencie GB 1311995 A, ujawniono optymalny stosunek P_2O_5 do alkoholu wynoszący 1 do 2–4,5 mola. Temperatura prowadzonego procesu mieści się w granicach 25–110°C. W końcowym etapie do mieszaniny reakcyjnej dodawana jest woda, celem hydrolizy niekorzystnych polimerycznych pochodnych estrów.

Dużym wyzywaniem w sposobie wytwarzania estrów kwasów fosforowych z alkoholi i pięciotlenku fosforu jest produkcja estrów o jasnej barwie. Nerozpuszczony pięciotlenek fosforu pod wpływem temperatury ciemnieje, co przekłada się na wzrost zabarwienia powstającego produktu. Dodatkowym problemem jest fakt, że pięciotlenek fosforu, będący wysoce higroskopijny, ma skłonność do agregacji, przez co zmniejsza efektywność reakcji estryfikacji (utrudnia reakcję wydłużając jej czas i wpływa negatywnie na czystość otrzymywanych produktów). Równie niepożądany jest efekt przypalania zagregowanych grudek pięciotlenku fosforu w wyższej temperaturze, co przekłada się na ciemniejszą barwę produktu. Dodatkową trudnością w otrzymywaniu estrów kwasów fosforowych z wykorzystaniem pięciotlenku fosforu jest to, że powstają agregaty pięciotlenku fosforu oblepiają elementy reaktora takie jak wał, ramiona mieszadeł oraz ściany boczne i dno reaktora, prowadząc do zwiększenia zużycia zasobów niezbędnych do jego czyszczenia (woda, czas), co przekłada się na wzrost kosztów całego procesu, czyniąc go mniej efektywnym.

W chińskim zgłoszeniu patentowym o numerze CN112409403A powyższe problemy rozwiązano wykorzystując odpowiedni dozownik obrotowy i zastosowanie pompy cyrkulacyjnej do rozprowadzenia P_2O_5 w mieszaninie reakcyjnej. W pierwszym etapie ujawnionego sposobu, do reaktora dodaje się alkohol organiczny i ustawia się jego temperaturę na 40–60°C. Następnie, wprowadza się pięciotlenek fosforu do podajnika i ustawia się jego prędkość obrotową tak, by czas dodawania pięciotlenku fosforu do reaktora wynosił 1–3 godziny. W trakcie napełniania podajnika pięciotlenkiem fosforu, włącza się pompę obiegową reaktora by umożliwić i kontrolować obieg cieczy w reaktorze. Istotną cechą podajnika jest to, że posiada on wiele małych otworów, dzięki czemu w trakcie ruchu obrotowego dozownika, pięciotlenek fosforu przenika poprzez małe otwory i wpada do reaktora, w którym to następnie reaguje z alkoholem organicznym. Po zakończeniu dodawania pięciotlenku fosforu podnosi się temperaturę reaktora do 70–90°C i reakcję kontynuuje się jeszcze przez 5–7 godzin, otrzymując gotowy produkt, tj. ester kwasu fosforowego.

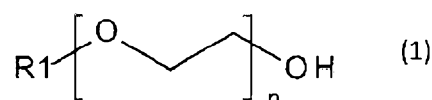
Celem wynalazku jest wyeliminowanie wymienionych wad i niedoskonałości sposobów wytwarzania estrów kwasów fosforowych bez dodatkowej konieczności wykorzystywania specjalistycznych dozowników poprzez zastosowanie wysokosprawnego mieszania, pozwalającego na natychmiastowe

rozprowadzenie reagentów w mieszaninie reakcyjnej z wytworzeniem wysokiej czystości produktów w krótkim czasie.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych w reakcji alkoholi z pięciotlenkiem fosforu, w którym w pierwszym etapie do reaktora zawierającego alkohol dodaje się pięciotlenek fosforu, w drugim etapie ogrzewa się mieszaninę reakcyjną i przeprowadza się proces standaryzacji,

przy czym:

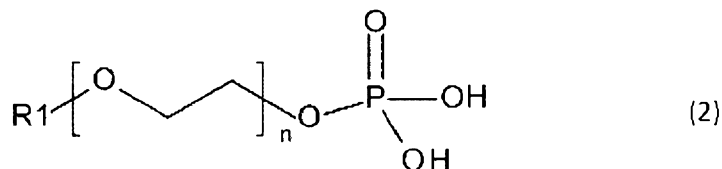
alkohol wybrany jest z grupy alkiloalkoholi, alkiloaryloalkoholi, alkiloeteroalkoholi lub alkiloaryloeteroalkoholi o wzorze ogólnym (1):



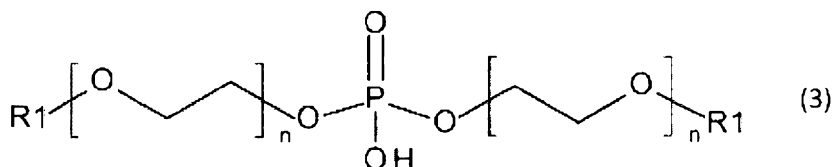
w którym:

R1 – stanowi liniowy lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy, opcjonalnie zawierający pierścień aromatyczny, o średniej liczbie atomów węgla od 4 do 30;

n – oznacza średnią ilość moli tlenku etylenu mieszczącą się w zakresie od 0 do 18 mola; a mono- i diestrami kwasów fosforowych są związki o wzorach ogólnych (2) lub (3):



i/lub



w których:

R1 – stanowi liniowy lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy, opcjonalnie zawierający pierścień aromatyczny, o średniej liczbie atomów węgla od 4 do 30;

n – oznacza średnią ilość moli tlenku etylenu mieszczącą się w zakresie od 0 do 18 mola. charakteryzujący się tym, że sposób według wynalazku prowadzi się w reaktorze mieszalnikowym wyposażonym w mieszadło ramowe ze skrobakami, mieszadło łopatkowe oraz dodatkowe mieszadło homogenizujące, w którym to sposobie w pierwszym etapie mieszadło ramowe, mieszadło łopatkowe oraz mieszadło homogenizujące pracują z różnymi częstotliwościami względem siebie; a w drugim etapie mieszadło ramowe, mieszadło łopatkowe oraz mieszadło homogenizujące pracują z różnymi częstotliwościami względem siebie oraz z innymi częstotliwościami niż w pierwszym etapie.

Korzystnie stosuje się alkohol w ilości odpowiadającej 75–90% maksymalnego wsadu reaktora.

Korzystnym jest dodatkowo po wprowadzeniu alkoholu do reaktora, ogrzać mieszaninę do temperatury 50°C.

Aby zwiększyć efektywność procesu korzystnie jest przed dodaniem pięciotlenku fosforu dodać także kwas fosfinowy w ilości 0,3 do 0,5% maksymalnego wsadu reaktora.

Korzystnie jest w pierwszym etapie dodawać pięciotlenek fosforu w czasie 1 do 2 godzin, bardziej korzystnie w czasie 1 godziny.

Korzystnie jest by ilość dodanego pięciotlenku fosforu w stosunku molowym do alkoholu wynosiła 1:3.

Korzystnie jest po dodaniu pięciotlenku fosforu mieszaninę reakcyjną ogrzewać w temperaturze 80°C przez 2,5 do 4 godzin, a najkorzystniej przez 2,5 godziny.

Korzystnie jest w pierwszym etapie mieszadło ramowe obracać się z częstotliwością 2–10 rpm, mieszadło łopatkowe obracać się z częstotliwością 30–42 rpm, a mieszadło homogenizujące pracować z częstotliwością 1500–3500 rpm.

Korzystnie jest w drugim etapie dodać wodę demineralizowaną oraz nadtlenek wodoru, każdego w ilości 0,3 do 0,5% wsadu reaktora.

Szczególnie korzystna jest zmiana częstotliwości pracy mieszadeł w etapie drugim, tak by mieszadło ramowe obracać się z częstotliwością 2–23 rpm, mieszadło łopatkowe obracać się z częstotliwością 30–42 rpm, a mieszadło homogenizujące pracować z częstotliwością 800–1500 rpm.

Korzystnie jest by w etapie drugim po dodaniu wody i nadtlenu wodoru wygrzewać mieszaninę reakcyjną w temperaturze 80°C przez 30 min.

Korzystnie jest wykorzystanie w reakcji alkoholi o numerze CAS 68439-50-9 albo 104-76-7 albo 99734-09-5.

Według wynalazku sposób wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych charakteryzuje się tym, że wytwarzane są estry kwasów fosforowych o barwie w skali Gardnera < 2.

Zaletą niniejszego wynalazku dzięki zastosowanemu wysokosprawnemu mieszaniu, pozwalającemu na natychmiastowe rozprowadzenie reagentów w mieszaninie reakcyjnej jest poprawa szeregu parametrów. Zastosowanie kombinowanego mieszania zmiennego na poszczególnych etapach procesu pozwala przede wszystkim uniknąć agregacji nierozpuszczonego pięciotlenku fosforu, umożliwiając jego szybsze dozowanie, co przekłada się również na skrócenie czasu całego procesu.

Homogenizatory są co prawda znane w stanie techniki, ale wykorzystywane jedynie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym do otrzymywania mieszanin fizycznych o dużej lepkości. Wykorzystanie homogenizatora jako reaktora do prowadzenia syntez chemicznych jest podejściem niekonwencjonalnym, stanowiącym element innowacyjności i nieoczywistości niniejszego wynalazku. Zaletą według niniejszego wynalazku jest również zmniejszona ilość powstających produktów ubocznych, a tym samym powstawanie mono- i diestrów kwasów fosforowych o zwiększonej czystości objawiającej się jaśniejszym zabarwieniem.

Kolejną zaletą sposobu według wynalazku jest również ułatwienie czyszczenia reaktora, po zakończonym procesie, co przekłada się na obniżenie kosztów prowadzenia reakcji estryfikacji.

Fig. 1 przedstawia uproszczony schemat reaktora mieszalnikowego, w którym prowadzony jest proces wytwarzania estrów kwasów fosforowych na którym strzałki wskazują kierunek przemieszczania się mieszaniny reakcyjnej.

Poniższe przykłady ilustrują wynalazek i nie mają charakteru ograniczającego.

Przykład 1

Tabela 1. Wybrane parametry estru fosforowego bazującego na etoksylovanym alkoholu C12-C14 (Laureth-4, CAS 68439-50-9)	
Wybrane parametry (metoda pomiarowa)	Specyfikacja techniczna wyrobu (STW)
Wygląd zewnętrzny w temperaturze (20÷25)°C (metoda wizualna)	klarowna ciecz
Barwa w skali Gardnera w (20÷25)°C (PN-EN ISO 4630-1: 2006)	max 2
Liczba kwasowa (do drugiego punktu przegięcia), mg KOH/g	150 - 180
pH 10% roztworu (PN-EN 1262:2004)	1,3 - 2,5
Woda, %(m/m) (PN-ISO 760:2001)	max 2

Proces bez zastosowania mieszadła homogenizującego z niezmiennymi w trakcie procesu parametrami mieszania przeprowadzono w następujący sposób:

- Do reaktora mieszalnikowego wyposażonego w mieszadło ramowe ze skrobakami, mieszadło łopatkowe oraz dodatkowe mieszadło homogenizujące, wprowadzono etoksylowany alkohol C12-C14 (CAS 68439-50-9) w ilości odpowiadającej 75–90% maksymalnego wsadu reaktora wynoszącego 2000 litrów, a następnie mieszaninę podgrzano do 50°C.

- b) Załączono następujące mieszadła:
 - ramowe działające z częstotliwością obrotu 23 rpm
 - łopatkowe działające z częstotliwością obrotu 42 rpm
 - homogenizujące nie zostało załączone
- c) Dodano kwas fosfinowy w ilości 0,3–0,5% (m/m) maksymalnego wsadu reaktora
- d) Do masy reakcyjnej dodano pięciotlenek fosforu w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu 1:3 (pięciotlenek fosforu : alkiloeteroalkohol). Zasyp trwał 2 godziny.
- e) Parametry mieszania nie uległy zmianie.
- f) Podwyższono temperaturę do 80°C i prowadzono proces estryfikacji przez 3 godziny.
- g) Dodano wodę demineralizowaną oraz nadtlenek wodoru, każdy w ilości 0,3–0,5% (m/m) wsadu i kontynuowano wygrzewanie przez godzinę. Parametry mieszania nie uległy zmianie.
- h) Schłodzono masę reakcyjną do 30°C po czym po czym wyłączono mieszadła i rozładowano reaktor.

Wynik: Powstały produkt odbiegał od założonych oczekiwań (tab. 1) z uwagi na brak załączonego mieszadła homogenizującego. Wygląd zewnętrzny został określony jako pomarańczowa lepka ciecz a barwa została oznaczona na 4 w skali Gardnera. Pomiar barwy odbywał się metodą spektrometryczną zgodnie z normą PN-EN ISO 4630-1: 2006. Ze względu na niezgodny ze specyfikacją wygląd próbki, nie oznaczano pozostałych parametrów wyszczególnionych w specyfikacji technicznej wyrobu. Dodatkowo, zaobserwowano zalegające złogi nierozpuszczonego pięciotlenku fosforu na wystających ponad powierzchnię masy reakcyjnej częściach mieszadła ramowego. Widoczne były również złogi przypalonego pięciotlenku fosforu na dnie reaktora. Ze względu na to, że część pięciotlenku fosforu nie była dostępna do reakcji estryfikacji, powstały produkt zawierał wysoką zawartość nieprzereagowanego alkoholu. Postanowiono w kolejnej syntezie użyć mieszadła homogenizującego oraz zmniejszyć częstotliwość obrotu mieszadła ramowego podczas etapu dozowania pięciotlenku fosforu. Taki zabieg powinien zapobiec agregacji pięciotlenku fosforu oraz zmniejszyć prawdopodobieństwo oblepienia wystających części mieszadła zasypywanym z góry P_2O_5 .

Przykład 2

Proces z zastosowaniem mieszadła homogenizującego i niezmienionymi w trakcie procesu parametrami mieszania przeprowadzono w następujący sposób:

- a) Do reaktora mieszalnikowego wyposażonego w mieszadło ramowe ze skrobakami, mieszadło łopatkowe oraz dodatkowe mieszadło homogenizujące, wprowadzono etoksylogowany alkohol C12-C14 (CAS 68439-50-9) w ilości odpowiadającej 75–90% maksymalnego wsadu reaktora wynoszącego 2000 litrów, a następnie mieszaninę podgrzano do 50°C.
- b) Załączono następujące mieszadła:
 - ramowe działające z częstotliwością obrotu 5 rpm
 - łopatkowe działające z częstotliwością obrotu 42 rpm
 - homogenizujące częstotliwością obrotu 1000 rpm
- c) Dodano kwas fosfinowy w ilości 0,3–0,5% (m/m) maksymalnego wsadu reaktora
- d) Do masy reakcyjnej dodano pięciotlenek fosforu w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu 1:3 (pięciotlenek fosforu : alkiloeteroalkohol). Zasyp trwał 2 godziny.
- e) Parametry mieszania nie uległy zmianie.
- f) Podwyższono temperaturę do 80°C i prowadzono proces estryfikacji przez 3 godziny.
- g) Dodano wodę demineralizowaną oraz nadtlenek wodoru, każdy w ilości 0,3–0,5% (m/m) wsadu i kontynuowano wygrzewanie przez godzinę. Parametry mieszania nie uległy zmianie.
- h) Schłodzono masę reakcyjną do 30°C po czym po czym wyłączono mieszadła i rozładowano reaktor.

Wynik: Powstały produkt odbiegał od założonych oczekiwań (tab. 1). Wygląd zewnętrzny został określony jako pomarańczowa lepka ciecz z widocznymi czarnymi drobinkami. Oznaczenie barwy nie było możliwe ze względu na niejednorodną postać produktu. Ze względu na niezgodny ze specyfikacją wygląd próbki, nie oznaczano pozostałych parametrów wyszczególnionych w specyfikacji technicznej wyrobu. Wystające elementy mieszadła ramowego nie zostały w istotny sposób oblepione dozowanym pięciotlenkiem fosforu, co oznacza, że zastosowanie mniejszej częstotliwości obrotu mieszadła ramowego jest bardziej korzystne zapobiegło temu zjawisku. Zaobserwowano też mniejsze tworzenie się złożeń nierozpuszczonego pięciotlenku fosforu na dnie reaktora. W kolejnej syntezie postanowiono zastosować różne parametry mieszania na etapie dozowania pięciotlenku fosforu i na kolejnych etapach syntezy.

Przykład 3

Proces ze zmienionymi w trakcie procesu parametrami mieszania bez zmiany częstotliwości obrotu mieszadła homogenizującego przeprowadzono w następujący sposób:

- a) Do reaktora mieszalnikowego wyposażonego w mieszadło ramowe ze skrobakami, mieszadło łopatkowe oraz dodatkowe mieszadło homogenizujące, wprowadzono etoksylogowany alkohol C12-C14 (CAS 68439-50-9) w ilości odpowiadającej 75–90% maksymalnego wsadu reaktora wynoszącego 2000 litrów, a następnie mieszaninę podgrzano do 50°C.
- b) Załączono następujące mieszadła:
 - ramowe działające z częstotliwością obrotu 5 rpm
 - łopatkowe działające z częstotliwością obrotu 42 rpm
 - homogenizujące częstotliwością obrotu 1000 rpm
- c) Dodano kwas fosfinowy w ilości 0,3–0,5% (m/m) maksymalnego wsadu reaktora
- d) Do masy reakcyjnej dodano pięciotlenek fosforu w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu 1:3 (pięciotlenek fosforu : alkiloeteroalkohol). Zasyp trwał 2 godziny.
- e) Zmieniono parametry działania mieszadeł:
 - ramowe działające z częstotliwością obrotu 23 rpm
 - łopatkowe działające z częstotliwością obrotu 42 rpm
 - homogenizujące częstotliwością obrotu 1000 rpm
- f) Podwyższono temperaturę do 80°C i prowadzono proces estryfikacji przez 3 godziny.
- g) Dodano wodę demineralizowaną oraz nadtlenuk wodoru, każdy w ilości 0,3–0,5% (m/m) wsadu i kontynuowano wygrzewanie przez godzinę. Parametry mieszania nie uległy zmianie.
- h) Schłodzono masę reakcyjną do 30°C po czym wyłączyło mieszadła i rozładowało reaktor.

Wynik: Powstały produkt wciąż odbiegał od założonych oczekiwań (tab. 1). Wygląd zewnętrzny został określony jako pomarańczowa lepka ciecz z widocznymi czarnymi drobinkami. Oznaczenie barwy nie było możliwe ze względu na niejednorodną postać produktu. Ze względu na niezgodny ze specyfikacją wygląd próbki, nie oznaczano pozostałych parametrów wyszczególnionych w specyfikacji technicznej wyrobu. Nie zaobserwowano odkładania się istotnych ilości nierozpuszczonego pięciotlenku fosforu na elementach mieszadeł ani na dnie reaktora co oznacza, że dobrane parametry pracy mieszadeł skutecznie zapobiegają agregacji nierozpuszczonego pięciotlenku fosforu. Problemem pozostaje niejednorodny wygląd zewnętrzny produktu oraz jego barwa. Postanowiono rozwiązać problem poprzez manipulację częstotliwością obrotu mieszadła homogenizującego.

Przykład 4

Proces według wynalazku ze zmienioną częstotliwością obrotu mieszadła homogenizującego przeprowadzono w następujący sposób:

- a) Do reaktora mieszalnikowego wyposażonego w mieszadło ramowe ze skrobakami, mieszadło łopatkowe oraz dodatkowe mieszadło homogenizujące, etoksylogowany alkohol C12-C14 (CAS 68439-50-9) w ilości odpowiadającej 75–90% maksymalnego wsadu reaktora wynoszącego 2000 litrów, a następnie mieszaninę podgrzano do 50°C.
- b) Załączono następujące mieszadła:
 - ramowe działające z częstotliwością obrotu 5 rpm
 - łopatkowe działające z częstotliwością obrotu 42 rpm
 - homogenizujące częstotliwością obrotu 3000 rpm
- c) Dodano kwas fosfinowy w ilości 0,3–0,5% (m/m) maksymalnego wsadu reaktora
- d) Do masy reakcyjnej dodano pięciotlenek fosforu w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu 1:3 (pięciotlenek fosforu : alkiloeteroalkohol). Zasyp trwał 2 godziny.
- e) Zmieniono parametry działania mieszadeł:
 - ramowe działające z częstotliwością obrotu 23 rpm
 - łopatkowe działające z częstotliwością obrotu 42 rpm
 - homogenizujące częstotliwością obrotu 1000 rpm
- f) Podwyższono temperaturę do 80°C i prowadzono proces estryfikacji przez 3 godziny.
- g) Dodano wodę demineralizowaną oraz nadtlenuk wodoru, każdy w ilości 0,3–0,5% (m/m) wsadu i kontynuowano wygrzewanie przez godzinę. Parametry mieszania nie uległy zmianie.
- h) Schłodzono masę reakcyjną do 30°C po czym wyłączyło mieszadła i rozładowało reaktor.

Wynik: Powstały produkt był zgodny z wytycznymi określonymi w specyfikacji technicznej wyrobów (tab. 1). Wygląd zewnętrzny został określony jako klarowna ciecz. Barwa została oznaczona na 0,5 stopnia w skali Gardnera. Pomiar barwy odbywał się metodą spektrometryczną zgodnie z normą

PN-EN ISO 4630-1: 2006. Nie zaobserwowano odkładania się istotnych ilości nierozpuszczonego pięciotlenku fosforu na elementach mieszadeł ani na dnie reaktora co oznacza, że dobrane parametry pracy mieszadeł skutecznie zapobiegają agregacji nierozpuszczonego pięciotlenku fosforu oraz znacznie poprawiają rozpuszczalność pięciotlenku fosforu w masie reakcyjnej. W kolejnej syntezie testowano skrócenie czasu dozowania i estryfikacji oraz standaryzacji.

Przykład 5

Proces według wynalazku ze skróconym czasem dozowania, estryfikacji oraz standaryzacji, przeprowadzono w następujący sposób:

- Do reaktora mieszalnikowego wyposażonego w mieszadło ramowe ze skrobakami, mieszadło łopatkowe oraz dodatkowe mieszadło homogenizujące, etoksylogowany alkohol C12-C14 (CAS 68439-50-9) w ilości odpowiadającej 75–90% maksymalnego wsadu reaktora wynoszącego 2000 litrów, a następnie mieszaninę podgrzano do 50°C.
- Załączono następujące mieszadła:
 - ramowe działające z częstotliwością obrotu 5 rpm
 - łopatkowe działające z częstotliwością obrotu 42 rpm
 - homogenizujące częstotliwością obrotu 3000 rpm
- Dodano kwas fosfinowy w ilości 0,3–0,5% (m/m) maksymalnego wsadu reaktora
- Do masy reakcyjnej dodano pięciotlenek fosforu w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu 1:3 (pięciotlenek fosforu : alkiloeteroalkohol). Zasyp trwał 1 godzinę.
- Zmieniono parametry działania mieszadeł:
 - ramowe działające z częstotliwością obrotu 23 rpm
 - łopatkowe działające z częstotliwością obrotu 42 rpm
 - homogenizujące częstotliwością obrotu 1000 rpm
- Podwyższono temperaturę do 80°C i prowadzono proces estryfikacji przez 2 godziny.
- Dodano wodę demineralizowaną oraz nadtlenek wodoru, każdy w ilości 0,3–0,5% (m/m) wsadu i kontynuowano wygrzewanie przez **30 minut**. Parametry mieszania nie uległy zmianie.
- Schłodzono masę reakcyjną do 30°C po czym wyłączono mieszadła i rozładowano reaktor.

Wynik: Powstały produkt był zgodny z wytycznymi określonymi w specyfikacji technicznej wyrobów (tab. 1). Wygląd zewnętrzny został określony jako klarowna ciecz a barwa została oznaczona jako 0,5 stopnia w skali Gardnera. Pomiar barwy odbywał się metodą spektrometryczną zgodnie z normą PN-EN ISO 4630-1: 2006. Pomimo skrócenia czasu reakcji o około 40% wyprodukowany produkt był zgodny z wszystkimi założonymi parametrami. Zastosowanie wydajnego mieszania nie tylko pozwala polepszyć właściwości powstałego estru fosforowego ale również istotnie skrócić czas procesu.

Przykład 6

Tabela 2. Wybrane parametry estru fosforowego bazującego na 2-etyloheksanolu (C ₈ H ₁₈ O, CAS 104-76-7)	
Wybrane parametry (metoda pomiarowa)	Specyfikacja techniczna wyrobu (STW)
Wygląd zewnętrzny w temperaturze (20÷25)°C (metoda wizualna)	klarowna ciecz
Barwa w skali Gardnera w (20÷25)°C (PN-EN ISO 4630-1: 2006)	max 4
Liczba kwasowa (do drugiego punktu przegięcia), mg KOH/g	290 - 350
Woda, %(m/m) (PN-ISO 760:2001)	max 1

Poniższy przykład obrazuje proces powstawania estru fosforowego bazującego na alkoholu innym niż w poprzednich przykładach. Wykorzystany w przykładzie 2-etyloheksanol (CAS 104-76-7) ma niską masę cząsteczkową i nie jest alkoksylowany. Zoptymalizowany proces jest odpowiedni dla alkoholi o wzorze ogólnym (1). Proces przeprowadzono w następujący sposób:

- Do reaktora mieszalnikowego wyposażonego w mieszadło ramowe ze skrobakami, mieszadło łopatkowe oraz dodatkowe mieszadło homogenizujące, wprowadzono 2-etyloheksanol

- (CAS 104-76-7) w ilości odpowiadającej 75–90% maksymalnego wsadu reaktora wynoszącego 2000 litrów, a następnie mieszaninę podgrzano do 50°C.
- Załączono następujące mieszadła:
 - ramowe działające z częstotliwością obrotu 5 rpm
 - łopatowe działające z częstotliwością obrotu 42 rpm
 - homogenizujące częstotliwością obrotu 3000 rpm
 - Dodano kwas fosfinowy w ilości 0,3–0,5% (m/m) maksymalnego wsadu reaktora
 - Do masy reakcyjnej dodano pięciotlenek fosforu w ilości odpowiadającej stosunkowi molarowemu 1:3 (pięciotlenek fosforu : alkohol). Zasyp trwał 1 godzinę.
 - Zmieniono parametry działania mieszadeł:
 - ramowe działające z częstotliwością obrotu 23 rpm
 - łopatowe działające z częstotliwością obrotu 42 rpm
 - homogenizujące częstotliwością obrotu 1000 rpm
 - Podwyższono temperaturę do 80°C i prowadzono proces estryfikacji przez 2 godziny.
 - Dodano wodę demineralizowaną oraz nadtlenek wodoru, każdy w ilości 0,3–0,5% (m/m) wsadu i kontynuowano wygrzewanie przez 30 minut. Parametry mieszania nie uległy zmianie.
 - Schłodzono masę reakcyjną do 30°C po czym wyłączono mieszadła i rozładowano reaktor.

Wynik: Powstały produkt był zgodny z oczekiwaniami (tab. 2). Wygląd zewnętrzny został określony jako klarowna ciecz, a barwa została oznaczona jako 0,3 stopnia w skali Gardnera. Pomiar barwy odbywał się metodą spektrometryczną zgodnie z normą PN-EN ISO 4630-1: 2006. Tak jak w przypadku użycia etoksylogowanego alkoholu C12-C14 (CAS 68439-50-9), ester fosforowy bazujący na niealkoksylogowanym alkoholu o mniejszej masie cząsteczkowej może być z powodzeniem produkowany opisanym w niniejszym patencie sposobem.

Przykład 7

Tabela 3. Wybrane parametry estru fosforowego bazującego na etoksylogowanym tristyrylofenolu (CAS 99734-09-5).	
Wybrane parametry (metoda pomiarowa)	Specyfikacja techniczna wyrobu (STW)
Wygląd zewnętrzny w temperaturze (20÷25)°C (metoda wizualna)	lepka ciecz
Barwa w skali Gardnera w (20÷25)°C (PN-EN ISO 4630-1: 2006)	max 2
Liczba kwasowa (do drugiego punktu przebiegu), mg KOH/g	50 - 70
Woda, %(m/m) (PN-ISO 760:2001)	max 1

Poniższy przykład obrazuje proces powstawania estru fosforowego bazującego na alkoholu innym niż w poprzednich przykładach. Wykorzystany w przykładzie etoksylogowany tristyrylofenol (CAS 99734-09-5) ma pierścień aromatyczny i wysoką masę cząsteczkową. Zoptymalizowany proces jest odpowiedni dla alkoholi o wzorze ogólnym (1). Proces przeprowadzono w następujący sposób:

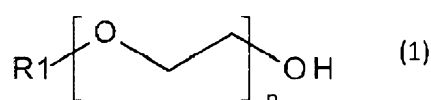
- Do reaktora mieszalnikowego wyposażonego w mieszadło ramowe ze skrobakami, mieszadło łopatowe oraz dodatkowe mieszadło homogenizujące, wprowadzono etoksylogowany tristyrylofenol (CAS 99734-09-5) w ilości odpowiadającej 75–90% maksymalnego wsadu reaktora wynoszącego 2000 litrów, a następnie mieszaninę podgrzano do 50°C.
- Załączono następujące mieszadła:
 - ramowe działające z częstotliwością obrotu 5 rpm
 - łopatowe działające z częstotliwością obrotu 42 rpm
 - homogenizujące częstotliwością obrotu 3000 rpm
- Dodano kwas fosfinowy w ilości 0,3–0,5% (m/m) maksymalnego wsadu reaktora
- Do masy reakcyjnej dodano pięciotlenek fosforu w ilości odpowiadającej stosunkowi molarowemu 1:3 (pięciotlenek fosforu : alkiloeteroalkohol). Zasyp trwał 1 godzinę.
- Zmieniono parametry działania mieszadeł:
 - ramowe działające z częstotliwością obrotu 23 rpm

- łopatkowe działające z częstotliwością obrotu 42 rpm
- homogenizujące częstotliwością obrotu 1000 rpm
- f) Podwyższono temperaturę do 80°C i prowadzono proces estryfikacji przez 2 godziny.
- g) Dodano wodę demineralizowaną oraz nadtlenek wodoru, każdy w ilości 0,3–0,5% (m/m) wsadu i kontynuowano wygrzewanie przez 30 minut. Parametry mieszania nie uległy zmianie.
- h) Schłodzono masę reakcyjną do 30°C po czym wyłączono mieszadła i rozładowano reaktor.

Wynik: Powstały produkt był zgodny z oczekiwaniami (tab. 3). Wygląd zewnętrzny został określony jako klarowna ciecz, a barwa została oznaczona jako 0,8 stopnia w skali Gardnera. Pomiar barwy odbywał się metodą spektrometryczną zgodnie z normą PN-EN ISO 4630-1: 2006. Tak jak w przypadku użycia etoksylovanego alkoholu C12-C14 (CAS 68439-50-9) oraz 2-etyloheksanolu (CAS 104-76-7), ester fosforowy bazujący na alkiloeteroalkoholu o większej masie cząsteczkowej może być z powodzeniem produkowany opisanym w niniejszym patencie sposobem.

Zastrzeżenia patentowe

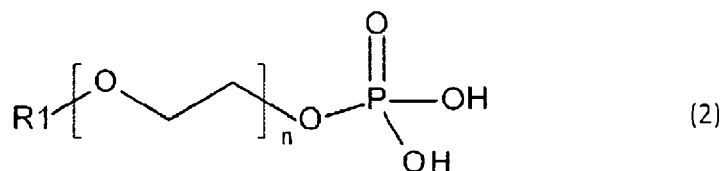
1. Sposób wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych w reakcji alkoholi z pięciotlenkiem fosforu, obejmujący następujące etapy:
 - a) Do reaktora zawierającego alkohol dodaje się pięciotlenek fosforu;
 - b) Ogrzewa się mieszaninę reakcyjną i przeprowadza się proces standaryzacji.
 przy czym:
 alkohol wybrany jest z grupy alkiloalkoholi, alkiloaryloalkoholi, alkiloeteroalkoholi lub alkiloaryloeteroalkoholi o wzorze ogólnym (1):



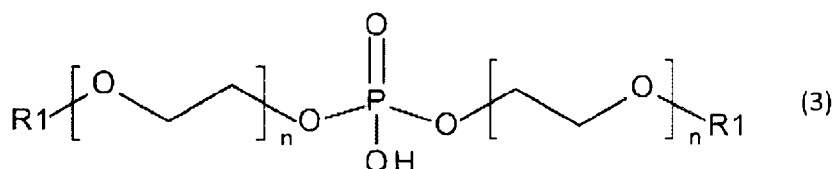
w którym:

R1 – stanowi liniowy lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy, opcjonalnie zawierający pierścień aromatyczny, o średniej liczbie atomów węgla od 4 do 30;

n – oznacza średnią ilość moli tlenu etylenu mieszczącą się w zakresie od 0 do 18 mola; a mono- i diestrami kwasów fosforowych są związki o wzorach ogólnych (2) lub (3):



i/lub



w których:

R1 – stanowi liniowy lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy, opcjonalnie zawierający pierścień aromatyczny, o średniej liczbie atomów węgla od 4 do 30;

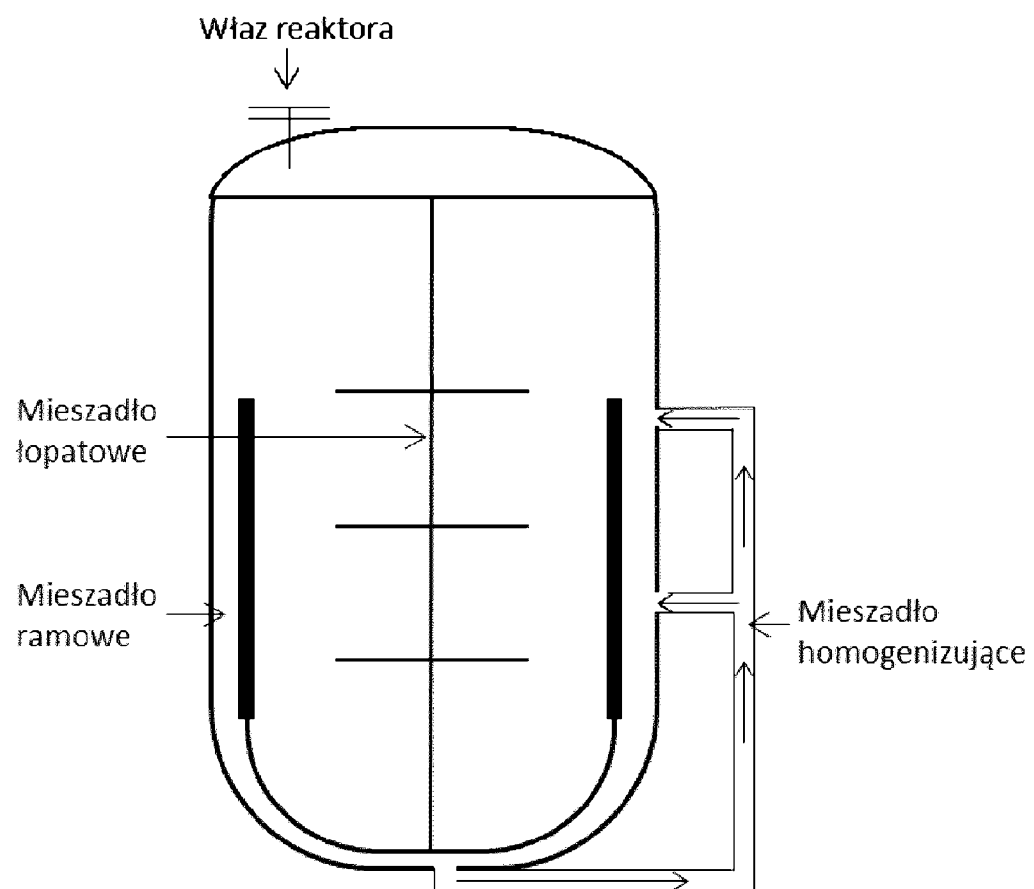
n – oznacza średnią ilość moli tlenu etylenu mieszczącą się w zakresie od 0 do 18 mola.

znamienny tym, że sposób według wynalazku prowadzi się w reaktorze mieszalnikowym wyposażonym w mieszadło ramowe ze skrobakami, mieszadło łopatkowe oraz dodatkowe mieszadło homogenizujące, w którym to sposobie:

w etapie a) mieszadło ramowe, mieszadło łopatkowe oraz mieszadło homogenizujące pracują z różnymi częstotliwościami względem siebie; a w etapie b) mieszadło ramowe, mieszadło łopatkowe oraz mieszadło homogenizujące pracują z różnymi częstotliwościami względem siebie oraz z innymi częstotliwościami niż w etapie a).

2. Sposób wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się alkohol w ilości odpowiadającej 75–90% maksymalnego wsadu reaktora.
3. Sposób wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w etapie a) po wprowadzeniu alkoholu do reaktora, mieszaninę ogrzewa się do temperatury 50°C.
4. Sposób wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych według zastrz. 3, **znamienny tym**, że w etapie a) przed dodaniem pięciotlenku fosforu dodaje się także kwas fosfinowy w ilości 0,3 do 0,5% maksymalnego wsadu reaktora.
5. Sposób wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych według zastrz. 4, **znamienny tym**, że pięciotlenek fosforu w etapie a) dodaje się w czasie 1 do 2 godzin, korzystnie w czasie 1 godziny.
6. Sposób wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych według zastrz. 5, **znamienny tym**, że w etapie a) ilość dodanego pięciotlenku fosforu w stosunku molowym do alkoholu wynosi 1:3.
7. Sposób wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych według zastrz. 6, **znamienny tym**, że w etapie a) po dodaniu pięciotlenku fosforu mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 80°C przez 2,5 do 4 godzin, korzystnie przez 2,5 godziny.
8. Sposób wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych według zastrz. 7, **znamienny tym**, że etap a) prowadzi się w reaktorze mieszalnikowym w którym mieszadło ramowe obraca się z częstotliwością 2–10 rpm, mieszadło łopatkowe obraca się z częstotliwością 30–42 rpm, a mieszadło homogenizujące pracuje z częstotliwością 1500–3500 rpm.
9. Sposób wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie b) dodaje się wodę demineralizowaną oraz nadtlenek wodoru, każdy w ilości 0,3 do 0,5% wsadu reaktora.
10. Sposób wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych według zastrz. 9, **znamienny tym**, że etap b) prowadzi się w reaktorze mieszalnikowym w którym mieszadło ramowe obraca się z częstotliwością 2–23 rpm, mieszadło łopatkowe obraca się z częstotliwością 30–42 rpm, a mieszadło homogenizujące pracuje z częstotliwością 800–1500 rpm.
11. Sposób wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych według zastrz. 10, **znamienny tym**, że w etapie b) wygrzewa się mieszaninę reakcyjną w temperaturze 80°C przez 30 min.
12. Sposób wytwarzania mono- i diestrów kwasów fosforowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że alkoholem jest substancja o numerze CAS 68439-50-9 albo 104-76-7 albo 99734-09-5.

Rysunek

*Fig. 1.*