

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

112107

Patent dodatkowy
do patentu _____

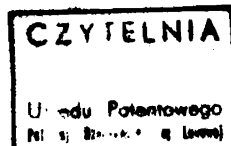
Zgłoszono: 09.12.75 (P. 185434)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.78

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1982

Int. Cl². C07C 93/04



Twórcy wynalazku: Ryszard Pożniak, Mieczysław Bukała, Marian Dul,
Aleksy Pasternak, Krzysztof Broda, Jerzy Dyrda,
Ryszard Ulatowski, Wiesław Wróblewski

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław;
Biuro Projektów i Realizacji Inwestycji Przemysłu Syntezy Chemicznej
„Prosynchem”, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania nowych czwartorzędowych soli amoniowych aminoeterów alkilopoliepichlorohydryny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych czwartorzędowych soli amoniowych aminoeterów alkilopoliepichlorohydryny, a zwłaszcza czwartorzędowych soli amoniowych eterów ω -alkilo- ω' -[2-hydroksy-3-/N, N-dwualkiloamino/] propylowych poliglikolu /2-chlorometyloetylenowego/ o wzorze ogólnym I, w którym R = prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy C_1-C_{18} , R' i R'' = rodniki alkilowe lub hydroksyalkilowe C_1-C_3 , R''' = rodnik metylowy lub etylowy, X = anion, taki jak Cl^- , $CH_3OSO_3^-$, $C_2H_5OSO_3^-$, $n=0,1\div3$, stosowanych jako kationowe środki powierzchniowo-czynne.

Dotychczas nie jest znany sposób otrzymywania tego typu związków. Znany jest natomiast z opisu patentowego francuskiego nr 1 538 525 i odpowiadających mu opisów patentowych RFN nr 1 643 484 i Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 879 464 sposób otrzymywania czwartorzędowych soli amoniowych aminoeterów alkilopoligliceryny, a zwłaszcza czwartorzędowych soli amoniowych eterów ω -alkilo- ω' -[2-hydroksy-3-/N, N-dwualkiloamino/] propylowych poliglikolu /2-hydroksy-metyloetylenowego/. Sposób ten polega na reakcji alkoholu tłuszczowego, zawierającego od 8 do 18 atomów węgla z nadmiarem epichlorohydryny propylenowej ($n+1$ mola na mol alkoholu; $n=0,5\div10$) wobec kwasów Lewisa jako katalizatorów (BF_3 , $SnCl_4$, $SbCl_5$) w temperaturze 25–160°C. Otrzymaną mieszaninę eterów chlorohydrynowych poliepichlorohydryny w drugim etapie procesu przekształca się w eter glicydowy poliepichlorohydryny za pomocą wodnego roztworu wodorotlen-

2

ków metali I lub II grupy o stężeniu 20–50% wagowych, przy czym stosunek molarowy wodorotlenku do eteru wynosi od 1:1 do 1:1,5, a temperatura 20–100°C. W trzecim stadium procesu eter glicydowy poliepichlorohydryny poddaje się reakcji z aminami drugorzędowymi w temperaturze 25–120°C, otrzymując trzeciorzędowe aminoetery alkilopoliepichlorohydryny. Stosunek molarowy aminy do eterów glicydowych zawiera się w granicach od 1:1 do 1:1,5. Czwarty etap procesu obejmuje wymianę atomów chloru w aminoeterach alkilopoliepichlorohydryny na grupy wodorotlenowe. Operację prowadzi się za pomocą soli alkalicznej kwasu karboksylowego (np. octanu sodu lub potasu) w temperaturze 150–200°C w rozpuszczalniku (glikole etylenowe lub propylenowe). W wyniku reakcji otrzymuje się trzeciorzędowe aminoetery alkilopoligliceryny. Tak otrzymane aminoetery alkilopoligliceryny poddaje się następnie reakcji czwartorzędowania za pomocą siarczanu dwumetylu, siarczanu dwuetylu, chlorku etylu, bromku etylu, jodku metylu lub p-toluenosulfonianu metylu w celu uzyskania odpowiednich czwartorzędowych soli amoniowych. Reakcję prowadzi się pod normalnym ciśnieniem w temperaturze 15–100°C przy równomolowym stosunku reagentów lub stosuje się nieco mniejszą ilość środka czwartorzędującego.

Zasadniczą niedogodnością sposobu otrzymywania tego typu kationowych środków powierzchniowo-czynnych jest konieczność wymiaru atomów chloru w aminoeterach alkilopoliepichlorohydryny na grupy wodoro-

tlenowe. Proces ten wymaga stosowania wysokiej temperatury (150–200°C) w ciągu około 3 godzin oraz prowadzenia reakcji w obecności rozpuszczalników typu glikoli etylenowych lub propylenowych, które usuwa się następnie ze środowiska reakcji przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się w takich warunkach aminoetery alkilopoligliceryny w postaci oleistych cieczy o zabarwieniu żółtym do brązowego, co ogranicza ich zastosowanie w kompozycjach bezbarwnych.

Istota wynalazku polega na tym, że otrzymane w znany sposób z alkoholi tłuszczowych C_8 – C_{18} , epichlorohydryny propylenowej wziętej w nadmiarze (1,1–4,0 mola na mol alkoholu) oraz równomolowej ilości amin drugorzędowych (najczęściej z podstawnikami hydroksyetylowymi lub hydroksypropylowymi), trzeciorzędowe etery ω -alkilo- ω' -[2-hydroksy-3-/N, N-dwualkilamino/] propylowe-poliglikolu /2-chlorometyloetylenowego/ poddaje się bezpośrednio reakcji czwartorzędowania z pominięciem etapu wymiany atomów chloru na grupy wodorotlenowe. Wymienione trzeciorzędowe aminoetery przeprowadza się w czwartorzędowe sole amoniowe za pomocą 0,9–1,0 części molowych chlorku metylu albo siarczanu dwumetylu, albo siarczanu dwuetylu wobec polarnych rozpuszczalników organicznych, takich jak aceton, alkohol etylowy, alkohol izopropylowy, alkohol butylowy, w temperaturze 20–80°C, a reakcję prowadzi się do całkowitego przereagowania substratów. Rozpuszczalnik usuwa się następnie ze środowiska reakcji w łatwy sposób przez destylację pod normalnym ciśnieniem uzyskując czwartorzędowe sole amoniowe o wzorze ogólnym I.

Zasadniczą korzyścią techniczną, wynikającą ze sposobu otrzymywania według wynalazku jest otrzymanie nowego typu związków, tj. czwartorzędowych soli amoniowych eterów ω -alkilo- ω' -[2-hydroksy-3-/N, N-dwualkilamino/] propylowych poliglikolu /2-chlorometyloetylenowego/, odznaczających się własnościami powierzchniowo-czynnymi porównywalnymi ze związkami o zbliżonej budowie chemicznej, tzn. czwartorzędowymi solami amoniowymi eterów ω -akilo- ω' -[2-hydroksy-3-/N, N-dwualkilamino/] propylowych poliglikolu /2-hydroksymetyloetylenowego/. Następną korzyścią jest zmniejszenie ilości etapów syntezy w stosunku do dotychczas stosowanych sposobów otrzymywania związków o zbliżonej budowie chemicznej, a w szczególności wyeliminowanie etapu wymiany atomów chloru na grupy wodorotlenowe i związanej z nim uciążliwej operacji destylacji rozpuszczalników pod zmniejszonym ciśnieniem. Kolejną korzyścią jest możliwość otrzymywania produktów bezbarwnych, dobrze rozpuszczalnych w wodzie w szerokim zakresie pH, nie posiadających zapachu charakterystycznego dla amin.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania i na rysunku, na którym wzór I przedstawia wzór strukturalny czwartorzędowych soli amoniowych eterów ω -akilo- ω' -[2-hydroksy-3-/N, N-dwualkilamino/] propylowych poliglikolu /2-chlorometyloetylenowego/, a schemat – przebieg zachodzącej reakcji w sposobie według wynalazku.

Przykład I. Do kolby reakcyjnej, zaopatrzonej w płaszcz grzejny, mieszadło mechaniczne, termometr, wkraplacz oraz chłodnicę zwrotną wprowadza się 130 g (1,0 mola) alkoholu n-oktylowego i 1,56 g (0,006 mola) chlorku cynowego jako katalizatora. Zawartość kolby ogrzewa się do temperatury 40°C i w ciągu 4 godzin wkrapla się 370 g (4,0 mola) epichlorohydryny propylenowej. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 70°C przez 2 godziny, a następnie do tak otrzymanego ciekłego produktu dodaje się 48 g (1,2 mola) wodorotlenku sodowego w postaci 40 procentowego roztworu wodnego i intensywnie miesza się w temperaturze 80–95°C przez 3 godziny. Powstałą emulsję wodną pozostawia się do ochłodzenia i rozdzielenia warstwy organicznej od warstwy wodnej z osadem chlorku sodowego. Warstwę organiczną przemywa się dwukrotnie 5 procentową solanką i otrzymuje się 463 g ciekłego produktu, będącego mieszaniną eterów glicydowych oktylopoliepichlorohydryny. Do mieszaniny tej dodaje się 105 g (1,0 mola) dwuetanoloaminy i podgrzewa się ją do temperatury 50°C w celu zapoczątkowania reakcji egzotermicznej. Po zaniku efektu egzotermicznego, mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury pokojowej i otrzymuje się 568 g trzeciorzędowych aminoeterów oktylopoliepichlorohydryny w postaci gęstej bezbarwnej cieczy. Do 284 g (0,5 mola) tak uzyskanego produktu dodaje się w kolbie reakcyjnej, zaopatrzonej w płaszcz grzejny, mieszadło mechaniczne, termometr, bełkotkę oraz chłodnicę zwrotną, 200 g acetonu i w temperaturze 80°C przepuszcza się przez bełkotkę 25 g (0,5 mola) chlorku metylu w ciągu 8 godzin. Produkt reakcji pozostawia się na 24 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie usuwa się aceton na łaźni wodnej, otrzymując czwartorzędowy chlorek metyloamoniowy eterów ω -oktylo- ω' -[2-hydroksy-3-/N, N-dwuhydroksyetyloamino/]propylowych poliglikolu /2-chlorometyloetylenowego/ w postaci gęstej, syropowatej cieczy.

Przykład II. Do 202 g (0,5 mola) trzeciorzędowych aminoeterów izoktylopoliepichlorohydryny, otrzymanych w sposób opisany w przykładzie I przy stosunku molowym alkoholu izooktylowego do epichlorohydryny wynoszącym 1:3 oraz przy równomolowej ilości dwupropanoloaminy, dodaje się w temperaturze 20°C w kolbie reakcyjnej 69 g (0,45 mola) siarczanu dwuetylu w 100 g alkoholu etylowego. Roztwór ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do temperatury 70°C i pozostawia do ochłodzenia. Rozpuszczalnik usuwa się ze środowiska reakcji na łaźni wodnej, otrzymując czwartorzędowy etylosiarczan etyloamoniowy eterów ω -izooktylo- ω' -[2-hydroksy-3-/N, N-dwuhydroksypropyloamino/] propylowych poliglikolu /2-chlorometyloetylenowego/ w postaci białej, mazistej substancji.

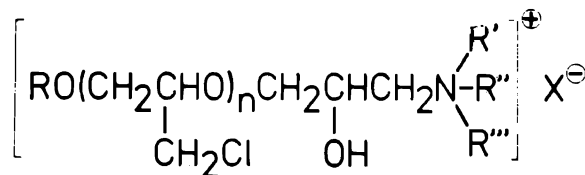
Przykład III. Do 218 g (0,5 mola) mieszaniny trzeciorzędowych aminoeterów dodecylopoliepichlorohydryny i tetradecylopoliepichlorohydryny, otrzymanych w sposób podany w przykładzie I z technicznego alkoholu tłuszczowego (alfolu 1214) będącego mieszaniną alkoholu dodecyłowego i, tetradecylowego, przy stosunku molowym alkoholu do epichlorohydryny wynoszącym 1:2 oraz przy równomolowej ilości dwuetanolo-

aminy, dodaje się w kolbie reakcyjnej 59 g (0,47 mola) siarczanu dwumetylu w 150 g alkoholu izopropylowego. Roztwór miesza się w ciągu 1 godziny, a następnie ogrzewa się do temperatury 80°C i pozostawia do ochłodzenia. Rozpuszczalnik usuwa się ze środowiska reakcji na łaźni wodnej, uzyskując czwartorzędowy metylosiarczan metyloaminowy eterów ω -dodecylotetradecylo- ω' -[2-hydroksy-3-/N, N-dwuhydroksyetyloamino/] propyloliglikolu /2-chlorometyloetylenowego/ w postaci białej, mazistej substancji.

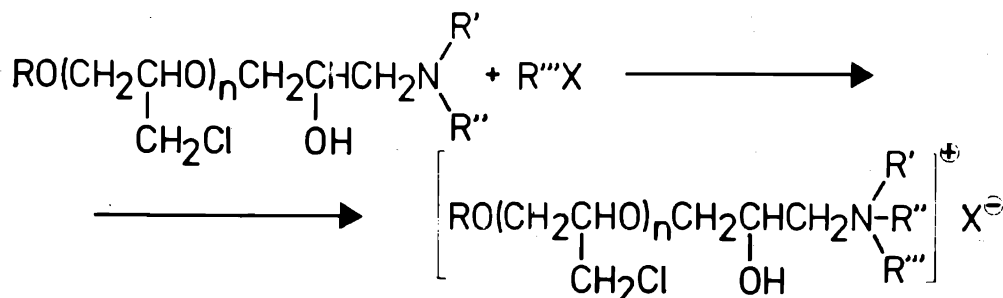
Przykład IV. Do 220 g (0,5 mola) aminoeterów oktadecylopoliepichlorohydryny, otrzymanych w sposób opisany w przykładzie I przy stosunku molowym alkoholu stearylowego do epichlorohydryny wynoszącym 1:1,1 oraz przy równomolowej ilości dwuetanoloaminy, dodaje się w kolbie reakcyjnej 200 g alkoholu n-butyłowego oraz 62 g (0,5 mola) siarczanu dwumetylu. Roztwór ogrzewa się w temperaturze 70°C przez 1 godzinę, a następnie pozostawia do ochłodzenia. Rozpuszczalnik oddziela się ze środowiska reakcji przez ogrzewanie na łaźni olejowej w temperaturze 120°C, otrzymując czwartorzędowy metylosiarczan metyloamoniowy eterów ω -oktadecylo- ω' -[2-hydroksy-3-/N, N-dwuhydroksyetyloamino/] propyloliglikolu /2-chlorometyloetylenowego/ w postaci białej, woskowej substancji.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowych czwartorzędowych soli amoniowych aminoeterów alkilopoliepichlorohydryny, a zwłaszcza czwartorzędowych soli amoniowych eterów ω -alkilo- ω' -[2-hydroksy-3-/N, N-dwualkiloamino/] propyloliglikolu /2-chlorometyloetylenowego/ przez czwartorzędowanie trzeciorzędowych aminoeterów alkilopoliepichlorohydryny, uzyskanych z alkoholi tłuszczowych C_8-C_{18} , epichlorohydryny propylenowej, stosowanej w ilości 1,1-4,0 mola na mol alkoholu oraz równomolowej ilości drugorzędowej aminy, zwłaszcza dwuetanoloaminy i dwupropanoloaminy, za pomocą środków czwartorzędujących, wobec polarnych rozpuszczalników organicznych, **znamienny tym**, że do 1 części molowej trzeciorzędowych eterów ω -alkilo- ω' -[2-hydroksy-3-/N, N-dwualkiloamino/] propyloliglikolu /2-chlorometyloetylenowego/ dodaje się 0,9-1,0 części molowej chlorku metylu albo siarczanu dwumetylu, albo siarczanu dwuetylu, wobec rozpuszczalników, takich jak aceton, alkohol etylowy, alkohol izopropylowy, alkohol butylowy, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 20-80°C do całkowitego przereagowania substratów.



wzór 1



schemat 1