



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.II.1968 (P 125 383)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.VII.1972

Kl. 12o,5/05

MKP C07d 1/10



Współtwórcy wynalazku: Jerzy Jagła, Irena Dobosz, Andrzej Pazgan,
Stanisław Penczek, Krystyna Płochocka, Ma-
rian Legocki

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Boryszew”, Sochaczew (Polska)

Sposób wytwarzania związków epoksydowych estrów nienasyco- nych alifatycznych kwasów karboksylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarza-
nia związków epoksydowych estrów nienasyconych
alifatycznych kwasów karboksylowych, na drodze
utleniania estrów alifatycznych nienasyconych
kwasów karboksylowych i alkoholi jednowodoro-
tlenowych lub wielowodorotlenowych.

Do grupy estrów, które mogą być utleniane do
związków epoksydowych zgodnie ze sposobem we-
dług wynalazku zalicza się estry nienasyconych
alifatycznych kwasów jednokarboksylowych zawie-
rających 5—25 atomów węgla, a szczególnie kwasu
olejowego, erukowego, linolowego i linolenowego
oraz alifatycznych alkoholi jednowodorotlenkowych
zawierających 1—13 atomów węgla w łańcuchu
prostym lub rozgałęzionym takich, jak na przy-
kład metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol,
heksanol, heptanol, oktanol, nonanol, dekanol,
undekanol, dodekanol i tridekanol lub cykloali-
fatycznych alkoholi jednowodorotlenowych, jak na
przykład cykloheksanol lub alifatycznych alkoholi
dwuwodorotlenowych takich, jak na przykład eta-
nodiol — 1,2, propanodiol — 1,2, propanodiol —
1,3, butanodiol — 1,2, butanodiol — 1,3, produkty
oligomeryzacji tlenu etylenu i tlenu propylenu
o stopniu oligomeryzacji 2—10, zawierające grupy
wodorotlenowe jako grupy końcowe lub alkoholi
trójwodorotlenowych, takich jak na przykład glice-
ryna lub alkoholi czterowodorotlenowych, takich,
jak na przykład pentaerytryt.

2

Utlenianiu metodą według wynalazku mogą być
korzystnie poddawane mieszaniny wymienionych
wyżej estrów, a szczególnie naturalne oleje roślin-
ne takie, jak na przykład olej sojowy, olej rzepa-
kowy, olej lniany i inne lub produkty przeestro-
wania naturalnych olejów roślinnych jednym z wy-
mienionych wyżej alkoholi lub mieszaniną alko-
holi.

Estry epoksydowanych alifatycznych kwasów kar-
boksylowych i alkoholi jednowodorotlenowych lub
wielowodorotlenowych, lub ich mieszaniny, a
zwłaszcza epoksydowane oleje roślinne są szeroko
znane i stosowane jako zmiękczacze — stabilizato-
ry polichlorku winylu, kopolimerów chlorku wi-
nylu, a także innych tworzyw sztucznych.

Najczęściej stosowaną obecnie w technice meto-
dą otrzymywania tego rodzaju związków epoksydo-
wych jest utlenianie estrów alifatycznych niena-
syconych kwasów karboksylowych, a szczególnie
naturalnych olejów roślinnych, nadkwasem orga-
nicznym wytwarzanym in situ, to jest w miesza-
niach reakcyjnej, w wyniku reakcji kwasu karbo-
ksylowego i nadtlenu wodoru. Reakcja wytwarza-
nia nadkwasu zachodzi w obecności katalizatorów
kwasowych takich, jak mocne kwasy mineralne
i organiczne, kwaśne wymieniacze jonowe, kwasy
bezprotonowe i tym podobne. Wytworzony nad-
kwas zużywa się natychmiast w reakcji utleniania
wiązań podwójnych estru alifatycznego nienasyco-
nego kwasu karboksylowego.

Katalizatory reakcji powstawania nadkwasu organicznego, a szczególnie mocne kwasy mineralne, są jednocześnie także katalizatorami reakcji ubocznych takich, jak rozkład grupy epoksydowej produktu, prowadzący do utworzenia odpowiedniego α -hydroksyestru oraz do polimeryzacji produktu poprzez grupy epoksydowe. Intensywny przebieg tych reakcji prowadzi do otrzymania produktów końcowych, które nie mogą być zastosowane jako plastyfikatory polichlorku winylu i kopolimerów chlorku winylu.

Opisana reakcja utleniania estrów nienasyconych alifatycznych kwasów karboksylowych nadkwasem organicznym wytwarzanym in situ ma charakter silnie egzotermiczny: utlenianiu jednego gramorównoważnika wiązań podwójnych do jednego gramorównoważnika grup epoksydowych kwasem nadciętym wytworzonym in situ towarzyszy wydzielanie około 53 kkal ciepła.

W praktyce przemysłowej stosuje się najczęściej 0,4 — 0,6 mola kwasu karboksylowego i 1,0 — 1,2 mola nadtlenu na jeden gramorównoważnik wiązań podwójnych utlenianego związku.

W przypadku użycia H_2SO_4 jako katalizatora do wytworzenia in situ nadkwasu stosowanego do wytwarzania związku epoksydowego dobre wyniki uzyskuje się, jeżeli stężenie kwasu siarkowego wynosi 0,5 — 3% wagowych w stosunku do ciężaru utlenianego związku. Reakcję prowadzi się w temperaturze 10—100°C, najkorzystniej w temperaturze 50—70°C.

Proces prowadzi się ewentualnie w środowisku rozpuszczalnika, takiego jak węglowodór alifatyczny lub aromatyczny.

Egzotermiczny charakter procesu wymaga stopniowego dozowania substratów. W znanych procesach epoksydowania do mieszaniny estru nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego, kwasu karboksylowego i katalizatora dodaje się zazwyczaj stopniowo wodny roztwór H_2O_2 .

Ten sposób epoksydowania estrów alifatycznych nienasyconych kwasów karboksylowych stwarza szereg niedogodności. Źródłem ich jest to, że stężenie katalizatora w mieszaninie reakcyjnej jest największe na początku reakcji, a potem maleje w miarę dodawania H_2O_2 . Powoduje to gwałtowny przebieg reakcji utleniania w pierwszym etapie, co zmusza do przedłużenia czasu dozowania H_2O_2 . Duże stężenie katalizatora na początku reakcji zwiększa niebezpieczeństwo przebiegania niepożądanych reakcji ubocznych, które rośnie jeszcze w przypadku przedłużenia czasu reakcji. W efekcie uzyskuje się produkty o gorszych właściwościach, bo zanieczyszczone produktami ubocznymi lub też produkty nieprzydatne do plastyfikacji polimerów i kopolimerów chlorku winylu.

Jeśli katalizatorem jest mocny kwas nieorganiczny (na przykład H_2SO_4), to duże jego stężenie na początku procesu powoduje również zagrożenie korozyjne aparatury. Zagrożenie to jest wywołane między innymi, tym że w dwufazowej mieszaninie reakcyjnej kwas nieorganiczny gromadzi się w fazie wodnej. Wyklucza to praktycznie możliwość zastosowania aparatury wykonanej ze stali kwasoodpornej.

W przypadku opisanego wyżej znanego sposobu prowadzenia procesu stosuje się więc aparaturę emaliowaną, a więc mechanicznie nietrwałą oraz utrudniającą wymianę ciepła, zamiast znacznie trwalszej mechanicznie i lepiej przewodzącej ciepło aparatury ze stali kwasoodpornej. Zastosowanie aparatury emaliowanej grozi niebezpieczeństwem wybuchu wówczas, jeżeli w rezultacie uszkodzenia warstwy emalii mieszanina reakcyjna zetknie się ze stalą. Pod katalitycznym wpływem jonów żelazowych następuje wówczas gwałtowny rozkład nadtlenu wodoru.

Zastosowanie więc znanych metod wprowadzenia katalizatora uniemożliwia uzyskanie produktów o dobrej jakości i ogranicza możliwość prowadzenia procesu w przemyśle do urządzeń emaliowanych lub porcelanowych.

Stwierdzono, że można wyeliminować opisane wyżej niedogodności i uzyskać produkt wysokiej jakości, jeżeli do mieszaniny estru alifatycznego nienasyconego kwasu karboksylowego i kwasu karboksylowego, ewentualnie w roztworze rozpuszczalnika, dozuje się kwas mineralny jako katalizator równolegle lub łącznie z roztworem nadtlenu wodoru. Najkorzystniej katalizator dozuje się w postaci roztworu w wodnym roztworze H_2O_2 . Okazało się bowiem, że w podanym wyżej zakresie stężeń kwasów mineralnych i stężeń H_2O_2 stosowanych w reakcji wytwarzania kwasu nadciętego in situ oraz w temperaturach stosowanych zwykle w przemyśle w operacji dozowania perhydrołu, które wynoszą z reguły 10—40°C, trwałość roztworów kwasów mineralnych w wodnym roztworze H_2O_2 wynosi ponad 48 godzin tak, że można je wykorzystać zgodnie z metodą według wynalazku.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku ester nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego lub mieszaninę estrów nienasyconych alifatycznych kwasów karboksylowych, na przykład olej sojowy, olej rzepakowy, olej lniany lub inny olej roślinny albo ester kwasu olejowego, linolowego, erukowego, linolenowego lub innego nienasyconego kwasu karboksylowego lub ich mieszaniny z alkoholem jednowodorotlenowym lub wielowodorotlenowym wybranym z grupy alkoholi wymienionych na wstępie, lub roztwór utlenionego nienasyconego związku miesza się w reaktorze z kwasem karboksylowym, na przykład octowym, ogrzewa się do odpowiedniej temperatury, na przykład 50—70°C i stale mieszając dozuje się roztwór mocnego kwasu mineralnego w wodnym roztworze H_2O_2 lub też dozuje się katalizator równolegle z roztworem H_2O_2 . Całość mieszaniny ogrzewa się do chwili, w której osiągnie się stopień przereagowania H_2O_2 większy niż 83%. Następnie przerywa się mieszanie, oddziela dolną fazę (nieorganiczną), a fazę górną (organiczną) przemywa się wodą do odczynu obojętnego i odpędza się pod próżnią substancje lotne.

W sposobie według wynalazku na jeden gramorównoważnik wiązań podwójnych utlenionego związku nienasyconego stosuje się 0,4 — 0,6 mola kwasu karboksylowego, 1,0 — 1,2 mola nadtlenu wodoru oraz 0,5 — 3% wagowych kwasu mineralnego w stosunku do ciężaru utlenionego związku nienasyconego. Jako kwas karboksylowy w sposo-

bie według wynalazku stosuje się kwas octowy lub mrówkowy, zaś jako kwas mineralny — kwas siarkowy lub fosforowy.

Reakcję prowadzi się ewentualnie w środowisku rozpuszczalnika organicznego, zwłaszcza węglowodoru alifatycznego lub aromatycznego, zawierającego 6—7 atomów węgla. Rozpuszczalnik stosuje się w ilości 20—50% wagowych w stosunku do ciężaru utlenionego związku.

Sposobem według wynalazku można poddawać utlenianiu estry nienasyconych alifatycznych kwasów jedno-karboksylowych zawierających 5—25 atomów węgla lub ich mieszaniny, na przykład estry kwasu olejowego, erukowego, linolowego, linolenowego lub innych nienasyconych alifatycznych kwasów karboksylowych z alkoholem jednowodorotlenowym lub wielowodorotlenowym wybranym z grupy alkoholi wymienionych na wstępie lub mieszaninę wymienionych estrów, a wśród nich oleje roślinne, na przykład sojowy, rzepakowy, lniany i inne, albo produkty przeestrowania olejów roślinnych jednym z alkoholi lub mieszaniną alkoholi z grupy alkoholi wymienionych na wstępie.

W procesie epoksydowania estrów nienasyconych alifatycznych kwasów karboksylowych prowadzonym według wynalazku stężenie katalizatora w mieszaninie reakcyjnej rośnie równoległe do stężenia H_2O_2 .

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I. 500 g oleju sojowego rafinowanego ($LJ = 120$; 0,473 gramorównoważnika $C = C/100$ g), 100 g benzenu czystego i 70,8 g kwasu octowego lodowatego umieszcza się w kolbie trój-szyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz. Zawartość kolby ogrzewa się do temperatury $55^\circ C$ i utrzymując temperaturę $55^\circ C \pm 2^\circ$ wkrapla się w ciągu 1 godziny mieszaninę 12 g wodnego 50% roztworu H_2SO_4 z 315 g wodnego 30,5% roztworu H_2O_2 . Po wkropleniu całości temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się do $65^\circ C \pm 2^\circ$ i miesza dalej w tej temperaturze przez 10 godzin. Po upływie tego czasu mieszanina reakcyjna zawiera 1,1% wagowych H_2O_2 . Zawartość kolby chłodzi się do temperatury pokojowej, przenosi ją do rozdzielacza, oddziela dolną warstwę nieorganiczną, a warstwę górną przemycza wodą do odczynu obojętnego. Następnie odpędza się benzen w próżni 20—50 mmHg nie przekraczając temperatury $100^\circ C$ w cieczy. Pozostałość po destylacji stanowi epoksydowany olej sojowy, który zawiera 0,380 gramorównoważnika grup epoksydowych/100 g, a $LJ = 1,8$.

Przeprowadzone dla porównania epoksydowanie oleju sojowego przy zastosowaniu tych samych reagentów, w tych samych ilościach i tej samej temperaturze, z tą różnicą, że do mieszaniny oleju, kwasu octowego i kwasu siarkowego wkraplano perhydrol, trwało 25 godzin aż do uzyskania 1% wagowego H_2O_2 w mieszaninie reakcyjnej.

Otrzymano tu epoksydowany olej sojowy zawierający 0,352 gramorównoważnika grup epoksydowych/100 g, którego LJ wynosiła 8,0.

Przykład II. W kolbie trój-szyjnej wyposażonej jak w przykładzie I umieszcza się 200 g oleju

rzepakowego rafinowanego ($LJ = 99,4$; 0,382 gramorównoważnika $C = C/100$ g), 40 g benzenu czystego i 23 g kwasu octowego lodowatego czystego. Uruchamia się mieszadło i zawartość kolby ogrzewa się do temperatury $55^\circ C$. Utrzymując temperaturę $55^\circ C \pm 2^\circ C$, przy ciągłym mieszaniu wkrapla się do kolby mieszaninę 102 g wodnego 30,6% roztworu H_2O_2 wodnego 50% roztworu H_2SO_4 czystego w ciągu 1 godziny. Po zakończeniu wkraplania zawartość kolby miesza się w temperaturze $65^\circ C \pm 2^\circ$ przez dalsze 8 godzin. Po upływie tego czasu stężenie H_2O_2 w mieszaninie reakcyjnej wynosi 1,0%. Produkt wyodrębnia się jak w przykładzie I. Otrzymany w reakcji epoksydowany olej rzepakowy zawierał 0,337 gramorównoważników grup epoksydowych/100 g, a $LJ = 6,6$.

Porównawcza reakcja epoksydowania oleju rzepakowego przy zastosowaniu tych samych reagentów, w tych samych ilościach i w tej samej temperaturze, z tą różnicą, że do mieszaniny oleju, benzenu, kwasu octowego i kwasu siarkowego wkraplano perhydrol, trwała 18 godzin. Otrzymano produkt zawierający 0,292 gramorównoważników grup epoksydowych/100 g, którego $LJ = 10,0$.

Epoksydowanie przebiega w ten sam sposób, jeśli jako rozpuszczalnik użyć heksan, heptan, cykloheksan, toluen lub ich mieszaniny.

Przykład III. W kolbie trój-szyjnej wyposażonej jak w przykładzie I umieszcza się 500 g oleinianu metylu ($LJ = 85,3$, 0,337 gramorównoważników $C = C/100$ g) i 50,6 g kwasu octowego lodowatego czystego.

Uruchamia się mieszadło i zawartość kolby ogrzewa się do temperatury $50^\circ C$. Utrzymując tę temperaturę i stale mieszając wkrapla się mieszaninę 10 g wodnego 50% roztworu H_2SO_4 czystego i 238 g wodnego 29% roztworu H_2O_2 , w ciągu 45 minut.

Po zakończeniu wkraplania zawartość kolby miesza się w temperaturze $62^\circ C \pm 1^\circ$ przez dalsze 7 godzin. Po upływie tego czasu stężenie H_2O_2 w mieszaninie reakcyjnej wynosi 1,1% wagowych. Produkt wyodrębnia się jak w przykładzie I. Otrzymany ester metylowy kwasu 8,9-epoksytearynowego zawierał 0,295 gramorównoważników grup epoksydowych/100 g i miał $LJ = 7,0$.

Stopień czystości produktu obliczony z zawartości grup epoksydowych wynosi 87,5%.

Reakcja epoksydowania oleinianu metylu przeprowadzona przy użyciu tych samych reagentów, w tych samych ilościach i w tej samej temperaturze, z tą różnicą, że do mieszaniny oleinianu metylu, kwasu octowego i siarkowego wkraplano perhydrol, trwała 11 godzin i otrzymano produkt zawierający 0,282 gramorównoważników grup epoksydowych/100 g, którego $LJ = 12,5$. Stopień czystości tego produktu obliczony z zawartości grup epoksydowych wynosił 83,6%.

Przykład IV. Do kolby czteroszylowej wyposażonej w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną i dwa wkraplacze wyskalowane w mililitrach wlewa się 500 g oleju rzepakowego rafinowanego ($LJ = 99,4$; 0,382 gramorównoważniki $C = C/100$ g) i 57,8 g kwasu octowego lodowatego czystego, uruchamia się mieszadło i mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury $52^\circ C \pm 2^\circ$. Utrzy-

mując tę temperaturę i stale mieszając, wkrapla się równocześnie z dwóch wkraplaczy 260 g wodnego 30,0% roztworu H_2O_2 i 10 g wodnego 50% roztworu H_2SO_4 .

Szybkość wkraplania roztworu H_2O_2 wynosi 13 ml/minutę, zaś szybkość wkraplania roztworu H_2SO_4 wynosi 0,35 ml/minutę. Po zakończeniu wkraplania podnosi się temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 65°C i stale mieszając ogrzewa się w tej temperaturze przez dalsze 8,5 godzin. Po upływie tego czasu stężenie H_2O_2 w mieszaninie reakcyjnej wynosiło 1,0%. Produkt wyodrębnia się jak w przykładzie III.

Otrzymany w reakcji epoksydowany olej rzepakowy zawierał 0,332 gramorównoważników grup epoksydowych/100 g a jego LJ = 6,8.

Porównawcza reakcja epoksydowania oleju rzepakowego przy zastosowaniu tych samych reagentów, w tych samych ilościach i w tej samej temperaturze, w której jednak do mieszaniny oleju, kwasu octowego i kwasu siarkowego wkraplano perhydrol trwała 17 godzin i dała produkt zawierający 0,289 gramorównoważników grup epoksydowych/100 g, którego LJ = 10,2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związków epoksydowych estrów nienasyconych alifatycznych kwasów karboksylowych przez utlenianie estru nienasyconego alifatycznego kwasu karboksylowego nadkwasem karboksylowym, wytworzonym in situ podczas utleniania nienasyconego związku, z kwasu karboksylowego i wodnego roztworu nadtlenu wodoru, wobec kwasu mineralnego jako katalizatora i ewentualnie rozpuszczalnika organicznego, **zna-**

mienny tym, że do mieszaniny utlenianego nienasyconego związku i kwasu karboksylowego wprowadza się równolegle lub korzystnie, łącznie wodny roztwór katalizatora i wodny roztwór nadtlenu wodoru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w reakcji utleniania stosuje się 0,4—0,6 mola kwasu karboksylowego oraz 1,0—1,2 mola nadtlenu wodoru na 1 gramorównoważnik wiązań nienasyconych w utlenianym związku nienasyconym oraz 0,5—3% wagowych katalizatora w stosunku do ciężaru utlenianego związku.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodór alifatyczny lub aromatyczny zawierający 6—7 atomów węgla, w ilości 20—30% wagowych w stosunku do ciężaru utlenionego związku.

4. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze 50—70°C.

5. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako kwas karboksylowy stosuje się kwas octowy i/lub mrówkowy.

6. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako kwas mineralny stosuje się kwas siarkowy i/lub fosforowy.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianiu poddaje się ester kwasu olejowego, erukowego, linolowego, linolenowego lub mieszaninę estrów tych nienasyconych alifatycznych kwasów karboksylowych, a zwłaszcza naturalny olej roślinny taki, jak na przykład olej sojowy, rzepakowy, lniany.

ERRATA

w łamie 5, wiersz 49

jest:

Następnie odpędma się benzen w próżni 20—50

powinno być:

Następnie odpędma się benzen w próżni 20—25