



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

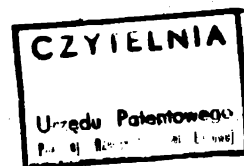
Zgłoszono: 23.03.78 (P. 205528)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.09.79

Opis patentowy opublikowano: 10.05.1982

Int. Cl.² C07F 9/08



Twórcy wynalazku: Krystyna Płochocka, Stanisław Penczek, Jan
Skarżyński, Barbara Borecka, Joanna Zielińska

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa
(Polska)

Sposób otrzymywania nowych oligomerów epichlorohydryny zawierających grupę fosforanową

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych oligomerów epichlorohydryny zawierających grupę fosforanową o dającej się regulować lepkości w reakcji epichlorohydryny z tlenkiem propylenu i tlenochlorkiem fosforu. Oligomery te mogą znaleźć zastosowanie jako

środki pomocnicze w przetwórstwie tworzyw sztucznych. Znany jest, na przykład z opisu patentowego nr 100631, sposób otrzymywania mieszaniny oligomerów epichlorohydryny zawierających grupę fosforanową o wzorze ogólnym 1, gdzie: p, r, s — oznaczają liczby naturalne, a suma $p+r+s = 3$ do 10, której lepkość w zależności od warunków reakcji daje się regulować w granicach od około $1300 \cdot 10^{-6}$ do około $5000 \cdot 10^{-6}$ m²/s w 25°C.

Znany sposób, według cytowanego wyżej opisu patentowego, polega na tym, że do przestrzeni reakcyjnej wprowadza się POCl₃ i epichlorohydrynę w postaci równoległych, odrębnych strumieni o stałym stosunku, odpowiadającym stosunkowi molowemu epichlorohydryny do POCl₃ co najmniej 3,5:1, zwłaszcza w granicach 3,5:1 do 20:1, a reakcję prowadzi się w temperaturze 20° do 180°C, korzystnie 40° do 150°C, wobec katalizatora związku z grupy Met Xn, gdzie Met oznacza metal o wartościowości równej 2 do 4, n oznacza liczbę całkowitą 2 do 4, a X oznacza atom bromu lub chloru, lub grupę —OR, gdzie R oznacza rodnik alifatyczny zawierający 2 do 4 atomów węgla, przy czym proces prowadzi się tak, aby stopień przereagowania POCl₃ w przestrzeni reakcyjnej był nie mniejszy niż 75%.

Sposób ten ma tę wadę, że lepkość otrzymanego produktu jest ograniczona do zakresu około $1300 \cdot 10^{-6}$ — $5000 \cdot 10^{-6}$

2

m²/s w 20°C i nie można otrzymać produktu o lepkości niższej od około $1300 \cdot 10^{-6}$ m²/s w 25°C, co ogranicza jego zastosowanie w przetwórstwie niektórych tworzyw sztucznych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że wprowadzenie do znanego sposobu modyfikacji polegającej na zastąpieniu w układzie reakcyjnym części epichlorohydryny tlenkiem propylenu i odpowiedni dobór zespołu nowych warunków procesu, można otrzymać produkty pozbawione wyżej wymienionej wady, to jest o lepkości dającej się regulować w zakresie od około $100 \cdot 10^{-6}$ m²/s do około $1500 \cdot 10^{-6}$ m²/s w 25°C.

Struktura produktów otrzymywanych metodą według wynalazku odpowiada wzorowi ogólnemu 2, w którym n i m oznaczają liczby naturalne, a stosunek n do m mieści się w granicach od 0,07 do 5, przy czym kolejność ugrupowań —OCH(CH₂Cl)CH₂ — pochodzących z epichlorohydryny i ugrupowań —OCH(CH₃)CH₂ — pochodzących z tlenku propylenu jest dowolna.

Sposób według wynalazku polega na tym, że reakcji poddaje się sumarycznie co najmniej 3,5 mola epichlorohydryny i tlenku propylenu na 1 mol tlenochlorku fosforu, a zwłaszcza korzystnie sumarycznie 3,5 do 5 moli epichlorohydryny i tlenku propylenu na 1 mol tlenochlorku fosforu, przy czym stosunek molowy tlenku propylenu do epichlorohydryny mieści się w granicach 1:15 do 5:1, korzystnie w granicach 1:10 do 4:1.

W sposobie według wynalazku minimalna zawartość tlenku propylenu w mieszaninie reakcyjnej wynosi 0,22 mole na 3,28 mole epichlorohydryny i 1 mol POCl₃, co odpowiada 4,9% molowego tlenku propylenu w substracie

Tlenochlorek fosforu oraz epichlorohydrynę i tlenek propylenu wprowadza się do przestrzeni reakcyjnej w postaci odrębnych, równoległych strumieni, a proces prowadzi się w ten sposób, by stopień przereagowania tlenochloru fosforu w przestrzeni reakcyjnej wynosił co najmniej 60%.

Do przestrzeni reakcyjnej można wprowadzić, równolegle z tlenochlorem fosforu, od razu całą ilość epichlorohydryny i tlenku propylenu lub dozowanie epichlorohydryny i tlenku propylenu można rozbić na kilka etapów. Korzystne jest zwłaszcza dodanie w pierwszym etapie całej ilości tlenku propylenu, korzystnie w postaci roztworu w epichlorohydrynie, z taką ilością epichlorohydryny, by sumaryczna ich ilość wynosiła 60—70% ogólnej ilości tlenku propylenu i epichlorohydryny stosowanej w reakcji i dodanie pozostałej ilości epichlorohydryny w dalszych etapach. Szczególnie godne polecenia jest stosowanie roztworu tlenku propylenu w epichlorohydrynie, ponieważ dzięki temu ułatwione jest manipulowanie łatwotnym tlenkiem propylenu.

Reakcja jest katalizowana różnego rodzaju związkami metali o wartościowości II—IV, jednak szczególnie dogodnie jest stosowanie połączeń Met Xn, gdzie Met — metal o wartościowości n, n = 2 do 4, X — Cl lub Br oraz Met (OR)n, gdzie R — alkil. Wśród związków katalitycznych dobre wyniki dają zwłaszcza pochodne tytanu czterowartościowego takie jak $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$ i $Ti(OC_4H_9)_4$. Stężenie katalizatora wynosi $0,1—6 \cdot 10^{-3}$ mola/l. Katalizator można wprowadzać do przestrzeni reakcyjnej w strumieniu $POCl_3$ lub w postaci odrębnego strumienia.

Przylączenie epichlorohydryny i tlenku propylenu do $POCl_3$ odbywa się w temperaturze 20° do $180^\circ C$. Pożądane jest przy tym nieprzekraczanie zakresu $40^\circ C$ do $150^\circ C$, w którym uzyskuje się odpowiednią szybkość reakcji i otrzymuje produkt o jasnej barwie i niskiej liczbie kwasowej. Zwykle, w miarę postępu reakcji podnosi się temperaturę tak, aby utrzymać ekonomiczną szybkość reakcji.

Reakcję można prowadzić bez rozpuszczalnika lub z obojętnym rozpuszczalnikiem ułatwiającym odbiór ciepła reakcji. Rozpuszczalnik ten może być dodawany razem z jednym z substratów lub w postaci odrębnego strumienia, a także w metodzie okresowej — może być wprowadzany na początku do aparatu.

W sposobie według wynalazku jako rozpuszczalnik może być użyty rozpuszczalnik obojętny o temperaturze wrzenia $80—150^\circ C$ taki jak: węglowodór alifatyczny lub aromatyczny, chlorowany węglowodór alifatyczny lub aromatyczny, eter alifatyczny lub cykliczny. Szczególnie dobre wyniki daje stosowanie benzenu, toluenu, dioksanu-1,4 lub trójchloroetylenu.

Reakcję epichlorohydryny i tlenku propylenu z tlenochlorem fosforu, sposobem według wynalazku, można prowadzić okresowo np. w mieszalniku okresowym, dozując równolegle strumienie roztworu tlenku propylenu w epichlorohydrynie oraz $POCl_3$ z katalizatorem. Szybkość dozowania reagentów winna być tak dobrana, aby stężenie nieprzereagowanego $POCl_3$ w reaktorze w czasie dozowania było stałe i odpowiadało stopniowi przemiany $POCl_3$ co najmniej 60%.

Reakcję według wynalazku można także prowadzić w sposób ciągły w mieszalniku przepływowym, współprądowej kaskadzie mieszalników, współprądowej kolumnie przepływej, kaskadzie takich kolumn lub w układzie kolumn połączonych równolegle. Czas przebywania w aparaturze powinien być tak dobrany, aby stopień przereagowania $POCl_3$ w żadnym punkcie nie był niższy niż

60%. Od surowego produktu oddestylowuje się nieprzereagowaną epichlorohydrynę i ewentualnie tlenek propylenu oraz rozpuszczalnik. Pozostałość po destylacji stanowi produkt.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku nie wymagają neutralizacji ani przemycania wodą, mają niską liczbę kwasową i są stabilne termicznie co najmniej do $200^\circ C$.

Główną korzyścią z otrzymywania oligomerów według wynalazku jest możliwość uzyskania nieosiągalnych dotychczas tego typu produktów o stosunkowo niskiej lepkości w granicach od około $100 \cdot 10^{-6} m^2/s$ do około $1500 \cdot 10^{-6} m^2/s$ w $25^\circ C$, co umożliwia stosowanie ich w przetwórstwie tworzyw wymagających dodatków o niskiej lepkości.

Niska lepkość oligomerów według wynalazku i możliwość jej regulacji w podanych granicach osiągane są dzięki doborowi wyżej wymienionych parametrów procesu takich jak: stosunek moli tlenku propylenu do epichlorohydryny, stosunek sumy moli epichlorohydryny i tlenku propylenu do liczby moli $POCl_3$, temperatura, sposób i szybkość dozowania surowców itp.

Podany w sposobie według wynalazku sposób dozowania tlenku propylenu daje poza tym dodatkowe korzyści, polegające na tym, że przez pełne przereagowanie tlenku propylenu umożliwia jest odzyskanie w procesie oddestylowania nieprzereagowanych substratów wyłącznie epichlorohydryny, a więc upraszcza zwracanie destylatu do procesu.

Ponadto sposób według wynalazku zapewnia bezpieczeństwo i niezakłócony przebieg procesu technologicznego, co wynika bezpośrednio z zasady wprowadzania do przestrzeni reakcyjnej równoległych, odrębnych strumieni reagentów i utrzymywanie w niej stopnia przereagowania $POCl_3$ co najmniej 60%. Następnym tego sposobu jest bowiem utrzymywanie w przybliżeniu stałej szybkości wydzielania ciepła w okresie dozowania w metodzie periodycznej lub przez cały czas reakcji w metodzie ciągłej, to zaś ułatwia odbiór dużej ilości ciepła (ok. $250 kJ/kg$ produktu) i utrzymywanie zakładanej temperatury.

Sposób według wynalazku pozwala utrzymać stałe i dowolnie niskie stężenie $POCl_3$ w układzie, co ma istotne znaczenie w związku ze znanymi własnościami toksycznymi, korodującymi i wysokim ciepłem hydrolizy $POCl_3$, stanowiącymi groźne niebezpieczeństwo, szczególnie w przypadku przeponowego chłodzenia wodą.

Sposób według wynalazku umożliwia również utrzymanie stałego i dowolnie niskiego stężenia epichlorohydryny i tlenku propylenu w układzie, co umożliwia uniknięcie niebezpieczeństwa związanego z ich wysoką toksycznością, palnością i wybuchowością, a także ich skłonnością do wybuchowej polimeryzacji inicjowanej przypadkowymi zanieczyszczeniami.

Przykład I. Do kolby sulfonacyjnej pojemności 1,5 l zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr i dwa doprowadzenia substratów, połączone ze strzykawkową pompką dozującą wprowadzono, mieszając w ciągu 2,5 h roztwór 63 ml (0,9 mola) tlenku propylenu w 564 ml (7,2 mola) epichlorohydryny i roztwór 0,66 ml $TiCl_4$ w 275 ml (3 mole) $POCl_3$ w postaci dwóch równoległych strumieni, odpowiednio 4,18 ml/min. i 1,83 ml/min. Stężenie aktywnego chloru w tym okresie reakcji wynosiło 4,2%, co odpowiada 81% przereagowania $POCl_3$. W czasie dozowania utrzymywano w kolbie temperaturę $80—90^\circ C$. Następnie w ciągu 1,5 h w temperaturze $90^\circ C$ dodano do

Tabela 1
Warunki i wyniki syntezy oligomerów epichlorohydryny zawierających grupę fosforanową w laboratoryjnym mieszalniku okresowym

Nr przy- kładu	Stosunek molewowy epichlorohydryny na : tlenek propyle- ni: POCl ₃	Katalizator		Rozpusz- czalnik *)	Dozowanie			Wyrzewanie		Wydajność produktu**) %	Własność produktu		
		wzór	ml/l POCl ₃		czas h	temp. °C	stopień prze- agowania POCl ₃ , %	czas h	temp. °C		barwa	LK mgKOH g	lepkość w 25 °C, m ² /s
II	8,7:1,8:3,0	TiCl ₄	2,4	—	4,5	55	78	5,0	95—110	95,0	blado-żółta	0,41	842 · 10 ⁻⁶
III	8,7:1,8:3,0	AlBr ₃	3,0	trojchloro- etylen	4,0	40—50	65	6,0	87	96,3		0,52	870 · 10 ⁻⁶
IV	6,9:3,6:3,0	TiCl ₄	2,5	—	6,0	80	70	6,0	95	97,1	blado- słomkowe	0,32	421 · 10 ⁻⁶
V	4,5:6,0:3,0	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	5,4	—	4,0	75	65	6,0	80—110	94,9		0,46	230 · 10 ⁻⁶
VI	4,5:6,0:3,0	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	6,0	toluen	4,0	75	65	6,0	110	95,0	„	0,43	220 · 10 ⁻⁶
VII	2,0:8,5:3,0	TiCl ₄	2,4	—	5,0	50	68	6,0	80—112	96,0	„	0,45	100 · 10 ⁻⁶
VIII	10,0:5,0:3,0	TiCl ₄	2,4	—	5,0	40—50	61	6,0	80—145	82,0	żółta	0,35	1310 · 10 ⁻⁶
IX	10,0:1,0:3,0	TiCl ₄	2,4	—	5,0	80	75	6,0	80—120	93,0	„	0,51	1490 · 10 ⁻⁶

* Symbol „—” oznacza reakcję bez rozpuszczalnika

** Stosunek masy produktu do masy substratów w %

mieszaniny reakcyjnej 196 ml (2,5 mola) epichlorohydryny. Mieszaninę reakcyjną wygrzewano 1,5 h w temp. 95°C i 4 h w temp. 110°C, oddestylowano nieprzereagowaną epichlorohydrynę pod próżnią ok. 2666 Pa. W pozostałości po destylacji otrzymano 1395 g produktu reakcji, będącego oleistą, bładożółtą cieczą o LK = 0,56 mg KOH/g i lepkości $945 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ w 25°C.

Przykłady II—IX. W aparaturze jak w przykładzie I przeprowadzono dalsze syntez, których warunki i wyniki zestawiono w tabeli I.

Przykład X. Reakcję prowadzono w laboratoryjnej kaskadzie trzech mieszalników, wyposażonych w mieszadła, chłodnice zwrotne i czujniki temperatury. Założona temperatura była utrzymywana na drodze ogrzewania lub chłodzenia łaźnią z oleju silikonowego. Do mieszalnika 1 wprowadzono pompką dozującą równoległe strumień 4,18 ml/min. roztworu tlenku propylenu w epichlorohydrynie w stosunku molowym 8:1 i strumień 1,83 ml/min. POCl_3 zawierającego 2,4 ml TiCl_4 /l. Do mieszalnika 2 doprowadzono strumień 15 ml/min. epichlorohydryny. Mieszaninę reakcyjną przepompowywano pompkami dozującymi z mieszalnika 1 do 2 i z 2 do 3 oraz odbierano z mieszalnika 3 w ten sposób, aby czas przebywania w mieszalniku 1 w temp. 80°C wynosił 4 h, w mieszalniku 2 w temp. 100°C — 2,5 h i w mieszalniku 3 w temp. 125°C — 1,5 h. Od surowego produktu oddestylowano nieprzereagowaną epichlorohydrynę w laboratoryjnej przepływowej kolumnie destylacyjnej pod próżnią 2666 Pa w temperaturze 130°C. Pozostałości po destylacji — produkt był bładożółtą cieczą o LK = 0,47 mg KOH/g i lepkości $1010 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ w 25°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych zawierających grupę fosforanową oligomerów epichlorohydryny w reakcji epichlorohydryny z tlenochlorkiem fosforu, wobec kataliza-

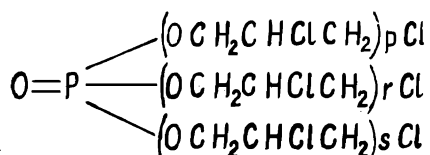
tora w podwyższonej temperaturze, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika, **znamienny tym**, że do przestrzeni reakcyjnej wprowadza się w postaci równoległych strumieni epichlorohydrynę i tlenochlorek fosforu oraz dodatkowo tlenek propylenu, przy czym stosunek sumy liczby moli epichlorohydryny i tlenku propylenu do liczby moli tlenochloru fosforu wynosi co najmniej 3,5:1, korzystnie 3,5 do 5:1, zaś stosunek molowy tlenku propylenu do epichlorohydryny mieści się w granicach 1:15 do 5:1, korzystnie w granicach 1:10 do 4:1, reakcję prowadzi się w temperaturze od 20° do 180°C, korzystnie — od 40° do 150°C, wobec katalizatora będącego związkem z grupy Met Xn, gdzie Met oznacza metal o wartościowości równej 2 do 4, n oznacza liczbę całkowitą 2 do 4, a X oznacza atom bromu lub chloru lub grupę — OR gdzie R — oznacza rodnik alkilowy od 2 do 4 atomach węgla, zaś proces prowadzi się tak, by stopień przereagowania POCl_3 w przestrzeni reakcyjnej był nie mniejszy niż 60%.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie procesu do przestrzeni reakcyjnej wprowadza się całą ilość tlenku propylenu, korzystnie w postaci roztworu w epichlorohydrynie, z taką ilością epichlorohydryny, by sumaryczna ich ilość wynosiła od 60—70% ogólnej ilości tlenku propylenu i epichlorohydryny stosowanej w reakcji.

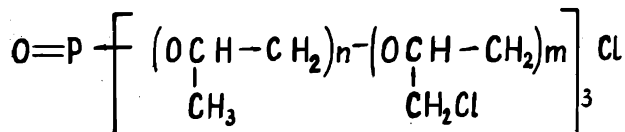
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ lub $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku obojętnym o temperaturze wrzenia 80—150°C, dodawanym do jednego ze strumieni reagentów lub do dwóch strumieni reagentów lub w postaci odrębnego strumienia.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodór alifatyczny lub aromatyczny, zwłaszcza toluen, albo chlorowany węglowodór alifatyczny lub aromatyczny zwłaszcza trójchloroetylen.



Wzór 1.



Wzór 2