



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

195429

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 43/02

/22/ Prihlášené 26 05 76  
/21/ /PV 3495-76/

(40) Zverejnené 31 05 79

(45) Vydané 15 05 82

(75)

Autor vynálezu

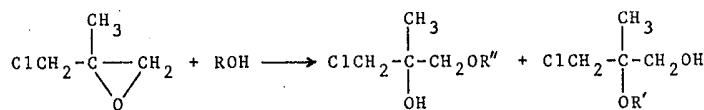
SVOBODA JOSEF ing., PRIEVIDZA a MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY

## (54) 3-chlór-2-metyl-2-R'-oxy-1-propanol a spôsob jeho výroby

1

Vynález rieši spôsob výroby nových látok 3-chlór-2-metyl-2-R'-oxy-1-propanolov alebo ich zmesi so známymi 1-chlór-2-metyl-3-R'-oxy-2-propanolov na báze technicky ľahko dostupných východiskových petrochemických surovín a medziproduktov.

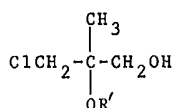
Je známe [Plaste und Kautschuk 6, 583 /1959/], že kyselinami katalyzovanou reakciou alkoholov s β-metylepichlórhydrínom /1-chlór-2-metyl-2,3-epoxypropánom/ sa pri teplote 65 až 140 °C pripravujú 1-chlór-2-metyl-3-alkoxy-2-propanoly, z ktorých je možné dehydrochloráciou alkalickými hydroxidmi pri 50 až 110 °C pripravovať alkyl-β-metylglucydylétery, použiteľné ako reaktívne rozpúšťadlá epoxidových živíc, impregnačné



C<sub>α</sub>-étery

C<sub>β</sub>-étery

Predmetom vynálezu je 3-chlór-2-metyl-2-R'-oxy-1-propanol vzorca

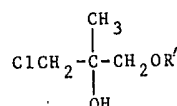


kde R' je alkyl C<sub>1</sub> až C<sub>22</sub>, alkenyl C<sub>3</sub> až C<sub>20</sub>, benzyl, cyklohexyl, tetrahydrofurfuryl

prostriedky v papierenskom priemysle, pomocné prostriedky v textilnom priemysle a prísady do tlačiarenských farieb. Ich nedostatkom je však nízka čistota a z toho vyplývajúce technické problémy v kvalite výrobkov na ich báze, najmä pri aplikácii na výrobu epoxidových živíc.

Naproti tomu sa zistilo, že modifikáciou známych postupov, spôsobom podľa tohto vynálezu, okrem známych 1-chlór-2-metyl-3-R'-oxy-2-propanolov /tzv. C<sub>α</sub>-éterov/ z β-metylepichlórhydrínu a alkoholov možno súčasne vyrobiť aj nové izoméne 3-chlór-2-metyl-2-R'-oxy-1-propanoly /tzv. C<sub>β</sub>-étery/

a ich deriváty a spôsob jeho výroby, s výhodou súčasne s 1-chlór-2-metyl-3-R'-oxy-2-propanolmi obecného vzorca



kde R'' je rovnaké alebo rozdielne ako R' a predstavuje alkyl C<sub>1</sub> až C<sub>22</sub>, alkenyl C<sub>3</sub>

až  $C_{20}$ , benzyl, cyklohexyl, tetrahydrofurfuryl a ich deriváty, ktorý sa uskutočňuje tak, že za katalytického účinku protických kyselín a/alebo tzv. Lewisových kyselín sa pôsobí pri teplote 5 až  $140^{\circ}\text{C}$ , s výhodou 25 až  $80^{\circ}\text{C}$ , na  $\beta$ -metylepichlórhydrín prebytkom alkoholov obecného vzorca  $R''\text{OH}$  a/alebo  $R'''\text{OH}$ , v ktorých  $R''$  a  $R'''$  má horeuvedený význam, pričom celkový molárny pomer použitého alkoholu k  $\beta$ -metylepichlórhydrínu je 1,1:1 až 30:1, s výhodou 3:1 až 15:1, prípadne za prítomnosti organických rozpúšťadiel a vytvorený 3-chlór-2-metyl-2- $R''$ -oxy-1-propanol alebo jeho zmes s 1-chlór-2-metyl-3- $R''$ -oxy-2-propanolmi sa zo surovej reakčnej zmesi oddeli, alebo pôsobením hydroxidov alkalických kovov a/alebo zemín pri teplote 50 až  $150^{\circ}\text{C}$ , s výhodou 80 až  $120^{\circ}\text{C}$ , sa prítomné  $C\alpha$ -étery konvertujú na alkyl- $\beta$ -metylglycidylétery, ktoré sa ešte ľahšie oddelia od  $C\beta$ -éterov a vedľajších produktov a neskonvertované východiskové suroviny sa s výhodou opätovne použijú na výrobu, prípadne recirkulujú.

Spôsob podľa tohto vynálezu tiež objasňuje, prečo pri pôsobení alkoholov na  $\beta$ -metylepichlórhydrín, na rozdiel od pôsobenia alkoholov na epichlórhydrín, sa dosahujú nízke výťažky  $C\alpha$ -éterov.

Spôsob výroby sa uskutočňuje pri prebytku alkoholov, pričom molárny pomer alkoholu k  $\beta$ -metylepichlórhydrínu sa pohybuje od 1,1:1 až 30:1, výhodne 3:1 až 15:1. Ako alkoholy sú pre reakciu vhodné alifatické, cykloalifatické, nasýtené i nenasýtené alkoholy  $C_1$  až  $C_{22}$ , s rozvetvenými i rovnými reťazcami, napr. metanol, etanol, n-propanol, izopropylalkohol, butanoly, amylalkoholy, hexylalkoholy, oktanoly, dekanoly, alylalkohol, metylalkohol, krotylalkohol, oleylalkohol a pod., ďalej cyklohexanol, alkylcyklohexanoly, benzylalkohol, furfurylalkohol a ich deriváty. Ak je cieľom preferovať výrobu  $C\alpha$ -éterov, výhodnejšie sú  $C_3$  alkoholy a vyššie, najmä s rozvetvenými reťazcami. V prípade aplikácie metanolu a etanolu vznikajú relatívne vo väčšej miere  $C\beta$ -étery.

Ďalej pomer  $C\alpha$ -éterov a  $C\beta$ -éterov v produkte je možné ovplyvňovať reakčnou teplotou. Pre zvýšené selektivity na  $C\alpha$ -étery sú vhodnejšie nízke reakčné teploty /spravidla do  $40^{\circ}\text{C}$ / a naopak, ak je žiadanejší  $C\beta$ -éter, je výhodnejšie pracovať pri vyššej reakčnej teplote, napríklad pri bode varu reakčnej zmesi.

Ako katalyzátory sa používajú silné protické organické a anorganické kyseliny, ako sú kyselina p-toluénsulfónová, kyseliny: sírová, fluorovodíková, chloristá a pod., a tiež tzv. Lewisove kyseliny, ako  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$  a ich komplexy, napr.  $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5/2\text{O}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot 2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  a pod.

Ako rozpúšťadla sú vhodné organické látky neobsahujúce skupiny s aktívnym vodíkom, ako sú hydroxylové a karboxylové skupiny, napr. alifatické, cykloalifatické, aromatické a alkylaromatické uhľovodíky, nízko-molekulárne dialkylétery, dioxán a pod. Najčastejšie sa však pracuje bez rozpúšťadiel.

Pri výrobe je vhodné mať na zreteli exotermičnosť reakcie, preto je vhodné napr. pri diskontinuálnej alebo polokontinuálnej výrobe do zmesi alkoholu a katalyzátora pri zvolenej teplote pridávať  $\beta$ -metylepichlórhydrín počas 10 min až 6 h a potom sa nechá zmes doreagovať na konverziu  $\beta$ -metylepichlórhydrínu aspoň 95 %. Zvlášť pri nízkom molárnom pomere alkoholu k  $\beta$ -metylepichlórhydrínu môže sa postupovať tak, že k roztoku epoxidu v alkohole sa pridáva postupne katalyzátor. Proces môže

byť aj kontinuálny, pričom katalyzátor sa dostáva do reakčného prostredia obvykle rozpustený v jednej z východiskových surovín alebo v rozpúšťadle.

Všetky suroviny a komponenty pridávané do reakčného prostredia majú byť čo najviac zbavené prímiesi vody; obsah vody by mal byť pod 0,1 % hmotnostných, pretože i množstvá nad uvedenú hranicu značne retardujú reakciu. Pred izoláciou produktov, napr. frakčnou destiláciou, je vhodné katalyzátor zneutralizovať, napr. práškovitým uhlíčitanom sodným i vápenatým, hydrouhličitanom sodným a pod.

Delenie  $C\alpha$ -éterov od  $C\beta$ -éterov možno spojiť priamo aj so súčasnou výrobou alkyl- $\beta$ -metylglycidyléterov z  $C\alpha$ -éterov pôsobením hydroxidov alkalických kovov alebo zemín pri teplotách 50 až  $150^{\circ}\text{C}$ , pričom  $C\beta$ -étery zostávajú prakticky bez zmeny alebo podľa reakčných podmienok vznikajú z nich až odpovedajúce dioly.

Podľa tohto vynálezu vyrobené  $C\beta$ -étery z  $\beta$ -metylepichlórhydrínu a alkoholov, majú vyššie body varu, než príslušné  $C\alpha$ -étery a obidve izoméne látky je možné izolovať frakčnou destiláciou. Takto možno získať vedľa surovín pre výrobu  $\beta$ -metylglycidyléterov i látky / $C\beta$ -étery/, ktoré je možné podobne ako iné produkty podobného typu využiť ako zvlášťovadlá, komponenty pri výrobe umelých vlákien v textilnom priemysle, ďalej rozpúšťadlá a zmäčkovadlá pre acetylcelulózu i nitrocelulózu a polyvinylchlorid, v papierenskom priemysle a pri výrobe výbušnín. Tým sa tiež zlepši využitie východiskovej suroviny  $\beta$ -metylepichlórhydrínu, resp. izobuténu z pyrolýznej  $C_4$ -frakcie.

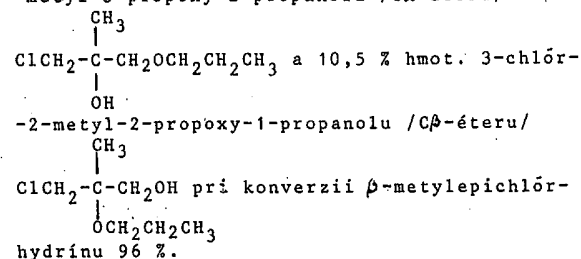
Ďalšou výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je jednak jeho flexibilita, takže podľa potrieb možno meniť pomer  $C\alpha$ - a  $C\beta$ -éterov, jednak súčasne vyrábať na jednom zariadení aspoň dva hodnotné výrobky, resp. poloprodukty.

Ďalej možnosť jednoduchého delenia produktov a v neposlednom rade technicky pomerne ľahká dostupnosť východiskových petrochemických surovín.

Ďalšie výhody i podrobnosti spôsobu súčasnej výroby  $C\alpha$ -éterov a  $C\beta$ -éterov, ako aj charakteristika niekoľkých nových zlúčenín je zrejma z príkladov.

#### P r í k l a d 1

Do trojhrdlovej reakčnej banky s miešadlom, chladičom a teplomerom sa za miešania pri teplote  $35^{\circ}\text{C}$  pridá 180,0 hmotnostných častí n-propylalkoholu a 106,5 hmotnostných častí  $\beta$ -metylepichlórhydrínu a potom počas 30 min 2,0 hmotnostných častí bórtrifluorid-dietyléterátu  $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5/2\text{O}$ . Pri uvedenej teplote za neustáleho miešania sa reakčná zmes udržiava ešte 5 h. Potom reakčný roztok obsahuje 43 % hmotnostných 1-chlór-2-metyl-3-propoxy-2-propanolu / $C\alpha$ -éteru/

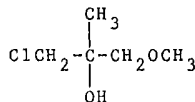


Po neutralizácii práškovým hydrouhličitanom sodným  $\text{NaHCO}_3$  sa oddestiluje prebytočný n-propylalkohol a frakcionáciou sa získa 117 hmot. častí frakcie / $C\alpha$ -éteru/ vrúcej pri  $92$  až  $95^{\circ}\text{C}/4,0 \text{ kPa}$ ;  $n_D^{20} = 1,4378$ ;

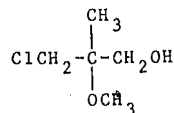
$\rho_{20}^{\circ\text{C}} = 1025,8 \text{ kg/m}^3$  a 30 hmotnostných častí frakcie /C $\alpha$ -éteru/ o b. v. 119 až 120 °C/3,6 kPa;  $n_D^{20} = 1,4532$ ,  $\rho_{20}^{\circ\text{C}} = 1070,1 \text{ kg/m}^3$ .

#### Pr í k l a d 2

Podobným postupom a v zariadení uvedenom v príklade 1 sa k 320,5 hmotnostných častí metanolu a 3,5 hmotnostných častí BF $_3$ ·C $_2$ H $_5$ /2 O počas 30 min pri 65 °C pridá 106,5 hmotnostných častí  $\beta$ -metylepichlórhydrínu a udržiava sa pri tejto teplote ešte 90 min. Konverzia  $\beta$ -metylepichlórhydrínu je 99 %. Po ďalšom spracovaní podobným postupom ako v príklade 1 sa získa 44 hmotnostných častí



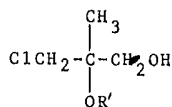
/C $\alpha$ -éteru/ o b. v. 89,5 až 91,0 °C/9,3 kPa;  $n_D^{20} = 1,4418$ ;  $\rho_{20}^{\circ\text{C}} = 1100,8 \text{ kg/m}^3$  a 87 hmotnostných častí



/C $\beta$ -éteru/ o b. v. 123 až 125 °C/9,3 kPa;  $n_D^{20} = 1,4593$  a  $\rho_{20}^{\circ\text{C}} = 1151,1 \text{ kg/m}^3$ .

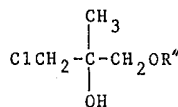
### P R E D M E T V Y N Ā L E Z U

1. 3-chlór-2-metyl-2-R'-oxy-1-propanol vzorca



kde R' je alkyl C $_1$  až C $_{22}$ , alkenyl C $_3$  až C $_{20}$ , benzyl, cyklohexyl, tetrahydrofuryl a ich deriváty.

2. Spôsob výroby 3-chlór-2-metyl-2-R''-oxy-1-propanolu uvedeného obecného vzorca, s výhodou súčasne s 1-chlór-2-metyl-3-R''-oxy-2-propanolmi obecného vzorca



kde R'' je rovnaké alebo rozdielne ako R' a predstavuje alkyl C $_1$  až C $_{22}$ , alkenyl C $_3$  až C $_{20}$ , benzyl, cyklohexyl, tetrahydrofuryl a ich deriváty, vyznačujúci sa tým, že za katalytického účinku protických kyselín a/alebo tzv. Lewisových kyselín sa pôsobí pri teplote 5 až 140 °C, s výhodou 25 až 80 °C, na  $\beta$ -metylepichlórhydrín prebytkom alkoholov obecného vzorca R'OH a/alebo R''OH, v ktorých R' a R'' má horeuvede-

#### Pr í k l a d 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto 180,0 hmotnostných častí n-propanolu sa použije 180,0 hmotnostných častí alylalkoholu. Reakčný roztok obsahuje 47 % hmotnostných 1-chlór-2-metyl-3-alyloxy-2-propanolu /C $\alpha$ -éteru/ a 10 % hmot. 3-chlór-2-metyl-2-alyloxy-1-propanolu /C $\beta$ -éteru/.

#### Pr í k l a d 4

V rovnakom zariadení ako v príklade 1 sa k zmesi 383,5 hmotnostných častí etylalkoholu obsahujúceho 0,05 % hmotnostných vody, a 35,5 hmotnostných častí  $\beta$ -metylepichlórhydrínu pridá dietyléterát fluoridu boritého tak, že jeho koncentrácia v reakčnej zmesi je  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mol/l a zmes sa udržiava pri 30 °C 130 minút. Potom je konverzia  $\beta$ -metylepichlórhydrínu 98 %. Po neutralizácii katalyzátorom podľa príkladu 1 a oddestilovaní nezreagovaných východiskových surovín sa získa frakčnou destiláciou 38,9 hmotnostných častí C $\alpha$ -éteru pri 78 až 79 °C/4,0 kPa,  $n_D^{20} = 1,4370$ ;  $d_{20} = 1054 \text{ kg/m}^3$  a 8,9 hmotnostných častí C $\beta$ -éteru pri 110 až 111 °C/3,6 kPa;  $n_D^{20} = 1,4549$ ;  $d_{20} = 1105,1 \text{ kg/m}^3$ . Ak sa rovnakým spôsobom použije etylalkohol obsahujúci 0,6 % hmotnostných vody, dosiahne sa konverzia 98 % epoxidu za 140 min len vtedy, ak sa použije katalyzátor v koncentrácii  $7,7 \cdot 10^{-2}$  mol/l, t. j. o 54 % vyššia než pôvodne.

ný význam, pričom celkový molárny pomer použitého alkoholu k  $\beta$ -metylepichlórhydrínu je 1:1 až 30:1, s výhodou 3:1 až 15:1, prípadne za prítomnosti organických rozpúšťadiel a vytvorený 3-chlór-2-metyl-2-R'-oxy-1-propanol alebo jeho zmes s 1-chlór-2-metyl-3-R''-oxy-2-propanolmi sa zo surovej reakčnej zmesi oddelí, alebo pôsobením hydroxidov alkalických kovov a/alebo zemín pri teplote 50 až 150 °C, s výhodou 80 až 120 °C, sa prítomné C $\alpha$ -étery konvertujú na alkyl- $\beta$ -metyl-glycidylétery, ktoré sa ešte ľahšie oddelia od C $\beta$ -éterov a vedľajších produktov a neskonvertované východiskové suroviny sa s výhodou opätovne použijú na výrobu, resp. recirkulujú.

3. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako protické katalyzátory sa pridávajú organické a/alebo anorganické kyseliny, s výhodou kyselina p-toluénsulfónová, kyselina sírová, kyselina fluorovodíková, kyselina chlórístá a/alebo Lewisove kyseliny, s výhodou fluorid boritý a jeho komplexy, hlavne éteráty a alkoholáty fluoridu boritého, chlorid hlinitý, chlorid železitý v množstve 0,1 až 8 % hmotnostných, s výhodou 0,5 až 4 % mol., počítané na  $\beta$ -metylepichlórhydrín.

4. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že z východiskových surovín a rozpúšťadiel sa odstráni voda na úroveň pod 0,1 % hmotnostných.