



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

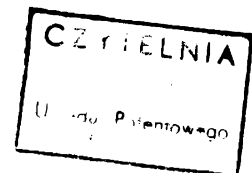
Int. Cl.² **C07C 67/26**
C07C 69/62

Zgłoszono: 31.12.80 (P.228 900)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.11.81

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1984



Twórcy wynalazku: Antoni Kozłowski, Irena Słowikowska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania estrów epichlorohydryny z kwasami organicznymi

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów epichlorohydryny i kwasów organicznych, o wzorze 1 przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza rodnik alifatyczny lub aromatyczny, $n = 1$ lub 2, w obecności katalizatora.

Znane sposoby wytwarzania takich estrów, np. według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3321 500, które także polegają na reakcji epichlorohydryny i kwasów organicznych w obecności katalizatora, prowadzą do powstania obokżądanego produktu, tj. 1-acyloksy-3-chloropropanolu-2, stanowiącego ester epichlorohydryny i kwasu jednokarboksylowego, bądź odpowiedniego estru kwasu dwukarboksylowego, o wzorze 1, również 2-acyloksy-3-chloropropanolu-1 lub odpowiedniej pochodnej kwasu dwukarboksylowego o wzorze 2 przedstawionym na rysunku, w którym R i n mają znaczenia przedstawione powyżej.

Rozdzielenie tych związków na drodze znanych, typowych sposobów rozdzielania nie jest możliwe z powodu ich bardzo zbliżonych własności fizycznych. We wszystkich zatem zastosowaniach używa się 1-acyloksy-3-chloropropanolu-2 lub odpowiedni ester kwasu dwukarboksylowego zanieczyszczony 2-acyloksy-3-chloropropanolem-1 lub odpowiednim dwuestrem. Ponieważ 1-acyloksy-3-chloropropanole-2 stosuje się jako półprodukty do wytwarzania związków epoksydowych, ich użyteczność jest związana z możliwością powstania grup epoksydowych.

W przypadku, gdy obok związku o wzorze 1 występuje związek o wzorze 2, w którym położenie grupy OH w stosunku do Cl uniemożliwia tworzenie się grupy epoksydowej, uzyskuje się mniejszą wydajnośćżądanego związku epoksydowego, a sam związek o wzorze 2 jak i ewentualne dalsze produkty jego reakcji stanowią niepożądaną zanieczyszczanie związku epoksydowego.

Celem sposobu według wynalazku było uzyskanie zasadniczo czystych estrów o wzorze 1.

Sposób według wynalazku polega na tym, że reakcję jedno- lub dwufunkcyjnego kwasu organicznego z epichlorohydryną użytą w ilości 1,05–20 moli na jedną grupę karboksylową kwasu, w obecności aminy trzeciorzędowej lub czwartorzędowej soli amoniowej jako katalizatora, w temperaturze 20–120°C, prowadzi się do stopnia przereagowania kwasu nie większego niż 0,95–0,99, po czym przerywa się przez ochłodzenie i usunięcie katalizatora, usuwa się nieprzereagowany kwas i oddestylowuje nieprzereagowaną epichlorohydrynę.

Nieoczekiwanie okazało się, że gdy reakcję doprowadza się do wskazanego lub mniejszego stopnia przereagowania, jako produkt powstaje 1-acyloksy-3-chloropropanol-2 lub odpowiedni dwueter o wzorze 1 z niewielką ilością, rzędu $< 1\%$, 2-acyloksy-3-chloropropanolu-1 o wzorze 2, podczas gdy w przypadku prowadzenia reakcji do pełnego przereagowania kwasu ilość powstającego 2-acyloksy-3-chloropropanolu-1 dochodzi nawet do kilkunastu procent.

Okazało się także, że można wykorzystać również nieprzeragowany kwas w kierunku wytworzenia dalszych ilościżądanego związku wprowadzając do środowiska reakcji, gdy stopień przereagowania wyjściowego kwasu nie przekroczy 0,90–0,99, kwas inny niż wyjściowy i przerywając reakcję, gdy łączny stopień przereagowania kwasów osiągnie 0,95–0,99.

Jak z tego wynika, reakcję wtórną 1-acyloksy-3-chloropropanolu-2 do 2-acyloksy-3-chloropropanolu-1 blokuje obecność protonów w środowisku reakcji, dlatego też wprowadzenie innego kwasu pozwala na wykorzystanie kwasu wyjściowego do końca i równoczesne uzyskanie żadanego produktu po oddzieleniu produktu reakcji drugiego kwasu i epichlorohydryny.

Sposobem według wynalazku wytwarza się zarówno 1-acyloksy-3-chloropropanole-2, jak i dwuetry, wychodząc odpowiednio z epichlorohydryny i kwasów jedno- lub dwukarboksylowych.

Mogą to być kwasy alifatyczne lub aromatyczne, np. kwas octowy, propionowy, masłowy, palmitynowy, stearynowy, benzoesowy, fenylloctowy, bursztynowy, adypinowy, maleinowy, ftalowy itp.

Jako inny kwas dodawany w drugim wariantcie sposobu według wynalazku stosuje się najczęściej kwasy, które same jak i ich produkty reakcji z epichlorohydryną, są łatwe do oddzielenia z mieszaniny poreakcyjnej drogą destylacji lub odmywania, takie jak np. kwas octowy i propionowy.

Estry wytwarzane sposobem według wynalazku nadają się do stosowania jako półprodukty do żywic epoksydowych, jeśli są dwufunkcyjne bądź jako reaktywne rozcieńczalniki do żywic epoksydowych, jeśli są jednofunkcyjne.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. 122 g (1,0 mol) kwasu benzoesowego i 555 g (6 moli) epichlorohydryny ogrzano do temperatury 70°C i dodano 4,0 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 70°C , a jej przebieg kontrolowano przy pomocy oznaczenia liczby kwasowej. Po przereagowaniu 95% kwasu, które nastąpiło po 1 godzinie i 50 minutach mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury 30°C i płukano dwa razy 200 ml wody, następnie roztworem 5% wodorotlenku sodowego, w celu usunięcia nieprzereagowanego kwasu, a następnie znów dwukrotnie wodą. Po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiaru epichlorohydryny otrzymano czysty 1-benzoiloksy-3-chloropropanol-2 o temperaturze wrzenia $126\text{--}128^{\circ}\text{C}/0,67 \cdot 10^2 \text{ pA}$ i składzie: C — 55,82%, H — 5,12%, Cl — 16,3%; obliczono: C — 55,96%, H — 5,16%, Cl — 16,52%. Chromatografia cieczowa produktu nie wykazała obecności 2-benzoiloksy-3-chloropropanolu-1.

Przykład II. 122 g (1 mol) kwasu benzoesowego i 555 g (6,0 moli) epichlorohydryny ogrzano do temperatury 70°C , dodano 4,0 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego i reakcję prowadzono w temperaturze 70°C , aż do pełnego przereagowania kwasu. Po ochłodzeniu, odmyciu katalizatora i oddestylowaniu epichlorohydryny otrzymano jako produkt mieszaninę 87% 1-benzoiloksy-3-chloropropanolu-2 i 13% 2-benzoiloksy-3-chloropropanolu-1, co stwierdzono przy pomocy chromatografii cieczowej i widma NMR. Mieszanina tych dwóch związków posiada identyczną temperaturę wrzenia i skład, jak czysty 1-benzoiloksy-3-chloropropanol-2 i nie daje się rozdzielić przy pomocy destylacji.

Przykład III. 122 g (1,0 mol) kwasu benzoesowego i 555 g (6,0 moli) epichlorohydryny ogrzano do temperatury 70°C , dodano 4,0 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego i prowadzono reakcję do stopnia przereagowania 0,95. Następnie dodano 12 g (0,2 mola) kwasu octowego i prowadzono reakcję do łącznego stopnia przereagowania kwasów 0,98, po czym reakcję przerwano przez ochłodzenie i odmycie katalizatora.

W podanych wyżej warunkach przereagował praktycznie cały kwas benzoesowy. Prawie cała ilość nieprzereagowanego kwasu octowego została odmyta podczas odmywania katalizatora. Resztę kwasu, jak i utworzony z kwasu octowego i epichlorohydryny 1-acetoksy-3-chloropropanol-2 oddestylowano podczas oddestylowywania nadmiaru epichlorohydryny. Pozo-

stałość po destylacji stanowił czysty 1-benzoiloksy-3-chloropropanol-2, nie zawierający 2-benzoiloksy-3-chloropropanolu-1.

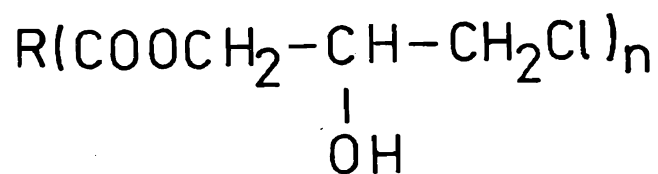
Przykład IV. 146 g (1,0 mol) kwasu adypinowego i 925 g (10,0 moli) epichlorohydryny ogrzano do temperatury 80°C i dodano 2 g trójetylenoaminy. Reakcję prowadzono do stopnia przereagowania 0,96, a następnie dodano 12 g kwasu octowego i prowadzono reakcję do łącznego stopnia przereagowania 0,98. W tych warunkach praktycznie cały kwas adypinowy przereagował z epichlorohydryną. Po przerwaniu reakcji przez ochłodzenie i odmycie katalizatora oddestylowano nadmiar epichlorohydryny i 1-acetoksy-3-chloropropanol-2. Otrzymano czysty adypinian 3-chloropropanolu-2.

Przykład V. Sposobem, jak w przykładzie I przeprowadzono reakcję epichlorohydryny z kwasami octowym, propionowym, palmitynowym, stearynowym i fenylloctowym, otrzymując odpowiednio 1-acyloksy-3-chloropropanole-2, nie zawierające 2-acyloksy-3-chloropropanoli-1.

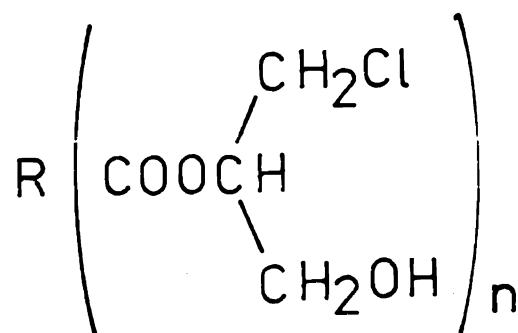
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów epichlorohydryny z kwasami organicznymi o wzorze I przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza rodnik alifatyczny lub aromatyczny, a n równa się 1 lub 2, polegający na reakcji epichlorohydryny i kwasu organicznego jedno- lub dwukarboksylowego w obecności aminy trzeciorzędowej lub czwartorzędowej soli amoniowej jako katalizatora, w temperaturze 20–120°C, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się do stopnia przereagowania kwasu nie większego niż 0,95–0,99, po czym przerywa się ją przez ochłodzenie i odmycie katalizatora i usuwa się nieprzereagowany kwas i nadmiar epichlorohydryny.

2. Sposób wytwarzania estrów epichlorohydryny z kwasami organicznymi o wzorze I przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza rodnik alifatyczny lub aromatyczny, a n równa się 1 lub 2, polegający na reakcji epichlorohydryny i kwasu organicznego jedno- lub dwukarboksylowego w obecności aminy trzeciorzędowej lub czwartorzędowej soli amoniowej jako katalizatora w temperaturze 20–120°C, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się do stopnia przereagowania kwasu nie większego niż 0,99, po czym wprowadza się do środowiska reakcji kwas organiczny inny niż kwas wyjściowy i prowadzi się reakcję do łącznego stopnia przereagowania obu kwasów nie większego niż 0,99, przerywa się reakcję przez ochłodzenie i odmycie katalizatora i usuwa nieprzereagowany kwas, produkt reakcji drugiego kwasu i epichlorohydryny oraz nadmiar epichlorohydryny.



WZÓR 1



WZÓR 2