

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237788**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426883**

(22) Data zgłoszenia: **05.09.2018**

(51) Int. Cl.

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

(54)

Sposób otrzymywania eteru diglicydolowego

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.03.2020 BUP 06/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.05.2021 WUP 11/21

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**AGNIESZKA WRÓBLEWSKA, Szczecin, PL
EWA DREWNOWSKA, Szczecin, PL
ALICJA IWONA SZYMAŃSKA, Stargard, PL**

PL 237788 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania eteru diglicydolowego w wyniku epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego 30% nadtlaniem wodoru i przy użyciu jako katalizatora – katalizatora tytanowo-silikalitowego.

Eter diglicydolowy znajduje zastosowania głównie jako rozcieńczalnik żywic epoksydowych, stabilizator dla chlorowanych związków organicznych oraz jako środek do obróbki tekstyliów, ponadto jest również stosowany do syntez wielu cennych związków organicznych takich jak np.: epichlorohydryna. Inne zastosowania to synteza aminoeterów – eter diglicydolowy reaguje z solami kwasu amidosulfonowego tworząc aminoetery, które są związkami o właściwościach antystatycznych, a także są stosowane do produkcji związków powierzchniowo czynnych. Eter diglicydolowy jest również substratem do wytwarzania liniowego tetraglicerolu. Oligoglicerole i ich pochodne mogą być stosowane w różnych gałęziach przemysłu: jako dodatki polimerowe takie jak środki antystatyczne, środki smarne i plastyfikatory; jako emulgatory, stabilizatory, środki dyspergujące, zwilżające lub wchodzące w skład farb i preparatów agrochemicznych; jako środki przeciwpieniące w przemyśle papierniczym lub komunalnym i jako smary, płyny wiertnicze, płyny hydrauliczne i oleje do cięcia. Eter diglicydolowy jest również stosowany do otrzymywania di- i poliazotanów, które są stosowane m.in. jako tworzywa sztuczne, a także jako środki wybuchowe. Związek ten wykorzystuje się również do otrzymywania dihydroksykryptandów. Kryptandy to związki makropolicykliczne biorące udział w ważnych dla życia procesach biologicznych takich jak fotosynteza czy transport tlenu w układzie oddechowym. Znajdują one zastosowania w wielu dziedzinach np.: w chemii i w biochemii. Kryptandy mogą być używane jako receptory dla selektywnego wiązania kationów, anionów czy też jonów obojętnych, a także jako nośniki tych substratów przez błony. Związki te dzięki swojej wyjątkowej budowie stosowane są jako modele naśladujące naturalne metaloproteiny i metaloenzymy, nośniki elektronów w reakcjach redoks, nośniki tlenu, jonofory w wielu procesach biochemicznych, a także, jako środki przeciwnowotworowe. Kryptandy, mimo stosunkowo wysokiej ceny, używane są często jako katalizatory w reakcjach przeniesienia fazowego, wykazując w tych reakcjach wysoką aktywność i stabilność. Obecność grupy hydroksylowej w łańcuchu bocznym w koronie eteru pozwala na łatwe unieruchomienie w polimerach i modyfikowanie ich właściwości kompleksujących poprzez dalsze chemiczne transformacje.

Do tej pory eter diglicydolowy otrzymywano poprzez utlenianie eteru allilowo-glicydolowego kwasem 3-chloronadbenzoesowym z zastosowaniem dichlorometanu jako rozpuszczalnika [S. Cassel i współpracownicy, *Europ. J. Org. Chem.* 5 (2001) 875–896]. Proces ten prowadzono w temperaturze 20°C, osiągając wydajność produktu 93%. Prowadzenie procesu w temperaturach poniżej 20°C (0–20°C), pozwalało osiągnąć nieco niższą wydajność – 90% [F.P. Hauck i współpracownicy, *US Patent* 4279902 (1981)]. Sposób postępowania według tej metody był następujący: 28,54 g eteru allilowo-glicydolowego rozpuszczano się w 1000 ml dichlorometanu i całość ochładzano w łaźni z lodem do temperatury 0°C. Do otrzymanego roztworu dodawano 51,75 g kwasu 3-chloronadbenzoesowego, a następnie całość poddawano szybkiemu mieszaniu w temperaturze 0°C przez 4 h. Dalej mieszaninę reakcyjną pozostawiano, aby ogrzała się do temperatury pokojowej i mieszano ją przez noc. Wytrącony kwas 3-chlorobenzoowy usuwano przez filtrację i przemywano zimnym dichlorometanem. Roztwór dichlorometanu był następnie przemywany dwukrotnie nasyconym roztworem węgla potasu i suszony nadsiarczanem (VI) sodu. Dichlorometan usuwano przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, w wyniku czego otrzymano 30,6 g eteru diglicydolowego w postaci bezbarwnej cieczy.

Eter diglicydolowy otrzymano również podczas epoksydacji eteru diallilowego do eteru allilowo-glicydolowego. Katalizatorem stosowanym w tym procesie był katalizator tytanowo-silikalitowy Ti-MWWW [P. Wu i współpracownicy *J. Catal.* 1 (2004) 183–191]. Proces epoksydacji eteru diallilowego, w obecności nadtlenu wodoru jako utleniacza, prowadzono w szklanej kolbie o pojemności 20 ml, wyposażonej w chłodnicę zwrotną. 10 mmoli eteru diallilowego wraz z 5 ml rozpuszczalnika (acetonitryl, aceton, woda, metanol, etanol i dioksan) oraz odpowiednią ilością katalizatora wprowadzano do kolby szklanej i całość ogrzewano do temperatury prowadzenia procesu epoksydacji – 60°C, w tym czasie mieszaninę reakcyjną poddawano ciągłemu mieszaniu. Po osiągnięciu wymaganej temperatury do mieszaniny reakcyjnej dodawano 30% wodny roztwór nadtlenu wodoru. Po zakończeniu reakcji produkty oddzielano i poddawano analizie. Czas prowadzenia procesu wynosił 0,5 godziny. Badania pokazały, że prowadząc proces epoksydacji eteru diallilowego w acetonitrylu można uzyskać eter diglicydolowy z selektywnością 29% mol, przy konwersji eteru diallilowego 40% mol, w acetonie wartości tych dwóch funkcji opisujących

proces wynoszą: 25% mol 39% mol, w wodzie 40% mol i 25% mol, w metanolu 45 mol i 18% mol, w etanolu 5,75 mol i 12% mol, a w dioksanie 19% mol i 18,7% mol.

Eter diglicydolowy można również otrzymać w wyniku epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego kwasem chlorowym (VII). Reakcję tę prowadzi się w obecności katalizatora wanadowego $[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-OH})_2]^{3-}$. W procesie tym w roli rozpuszczalnika stosuje się mieszaninę wody, acetonitrylu i alkoholu t-butyłowego [N. Mizuno i współpracownicy, *Catal. Today* 185 (2012) 157–161]. Epoksydowanie przebiega efektywnie z użyciem równomolowej ilości 30-proc. wodnego roztworu nadtlenu wodoru w odniesieniu do substratu oraz równomolowej ilości katalizatora w odniesieniu do kwasu chlorowego (VII). Natomiast stosunek acetonitrylu do alkoholu t-butyłowego w rozpuszczalniku powinien wynosić 1/1. Wydajność reakcji można zwiększyć do 83–97% stosując 60-proc. wodny roztwór nadtlenu wodoru. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przez 1 godzinę w temperaturze 60°C.

Pośród metod syntezy eteru diglicydolowego z epichlorohydryny znaczne wydajności otrzymuje się podczas kondensacji epichlorohydryny i alkoholu 4-metoksyfenetyłowego [J.-P. Rieu i współpracownicy US Patent 6531469 (2003)]. Kondensacji poddaje się 4,8 g alkoholu 4-metoksyfenetyłowego i 25 ml epichlorohydryny. Reakcję prowadzi się stosując 18 ml 50-proc. sody kaustycznej i 430 mg wodorosiarczuanu tetrabutylamoniumowego. Jako produkt otrzymuje się eter diglicydolowy w ilości 4,42 g, a wydajność reakcji wynosi 67%.

W opisie patentowym PL 225390 opisano sposób otrzymywania eteru diglicydolowego polegający na epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego za pomocą 60-proc. nadtlenu wodoru w obecności katalizatora tytanowo-silikalitowego, który charakteryzuje się tym, że jako katalizator tytanowo-silikalitowy stosuje się katalizator Ti-SBA-15. Proces epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 0–100°C. Proces prowadzi się, stosując ilość katalizatora Ti-SBA-15 w mieszaninie reakcyjnej od 0 do 5,0% wag. Czas prowadzenia procesu wynosi od 15 do 240 minut, przy stosunku molowym eteru allilowo-glicydolowego do nadtlenu wodoru 0,03 : 1–4 : 1. Proces prowadzi się w środowisku wodnym, przy czym woda jest wprowadzana z 60-proc. nadtlaniem wodoru do środowiska reakcyjnego, a także powstaje w trakcie procesu. Surowce wprowadza się do reaktora w następującej kolejności: 60% nadtlenek wodoru, katalizator i na końcu eter allilowo-glicydolowy.

Z opisu patentowego PL 227170 znany jest sposób otrzymywania eteru diglicydolowego, polegający na epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego za pomocą 30-proc. nadtlenu wodoru w obecności katalizatora tytanowo-silikalitowego, który charakteryzuje się tym, że jako katalizator tytanowo-silikalitowy stosuje się katalizator Ti-SBA-15 w ilości od 1 do 9% wagowych, a proces prowadzi się w środowisku metanolu jako rozpuszczalnika, przy czym stężenie metanolu wynosi od 10 do 90% wag. Surowce wprowadza się w następującej kolejności: katalizator, eter allilowo-glicydolowy, metanol i na końcu 30% nadtlenek wodoru. Proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 20–80°C w czasie od 15 do 240 minut, przy stosunku molowym eteru allilowo-glicydolowego do nadtlenu wodoru 0,67 : 1–5 : 1.

Ze zgłoszenia patentowego P.422185 znany jest sposób wytwarzania eteru diglicydolowego, polegający na epoksydacji eteru diallilowego w obecności katalizatora tytanowo-silikalitowego Ti-MWW i rozpuszczalnika, który charakteryzuje się tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się izopropanol w stężeniu od 10 do 90% wagowy, a katalizator tytanowo-silikatowy stosuje się w ilości od 0,5 do 10% wagowy. Epoksydację prowadzi się za pomocą 5,5 M roztworu wodoronadtlenku t-butyłu w nonanie pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 20–100°C. Korzystnie epoksydację prowadzi się w czasie od 0,5 do 24 godzin, przy stosunku molowym eteru allilowo-glicydolowego do wodoronadtlenku t-butyłu od 1 : 1 do 5 : 1. Substraty wprowadza się w następującej kolejności: katalizator, eter diallilowy, izopropanol i na końcu 5,5 M roztwór wodoronadtlenku t-butyłu w nonanie. Podczas epoksydacji stosuje się szybkość mieszania wynoszącą 500 obrotów na minutę. Korzystnie epoksydację pod ciśnieniem atmosferycznym prowadzi się w szklanym reaktorze. Reaktor jest wyposażony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, który zanurza się w łaźni olejowej, ogrzanej do zadanej temperatury reakcji.

Sposób otrzymywania eteru diglicydolowego opisano również w zgłoszeniu patentowym P.416101. Epoksydację eteru allilowo-glicydolowego prowadzono w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-MWW i w środowisku metanolu jako rozpuszczalnika. Katalizator stosowano w ilości od 0,5 do 5% wag., a epoksydację prowadzono za pomocą 5,5 M roztworu wodoronadtlenku t-butyłu w nonanie pod ciśnieniem atmosferycznym (w reaktorze szklanym) i w temperaturze 20–70°C lub pod ciśnieniem autogenicznym (w autoklawie wyposażonym we wkładkę teflonową) i temperaturze 80–120°C. Podczas epoksydacji stosowano stężenie metanolu od 10 do 80% wag., a czas reakcji wynosił od 60 do

1440 minut. Epoksydację prowadzono przy stosunku molowym eteru allilowo-glicydolowego do wodoronadtlenku t-butyłu od 1 : 1 do 3 : 1. Substraty wprowadzano w następującej kolejności: katalizator, eter allilowo-glicydolowy, metanol i na końcu 5,5 M roztwór wodoronadtlenku t-butyłu w nonanie. Podczas epoksydacji stosowano szybkość mieszania wynoszącą 300 obrotów na minutę. Reaktor szklany do prowadzenia epoksydacji pod ciśnieniem atmosferycznym był wyposażony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne.

W zgłoszeniu patentowym P.417614 opisano sposób wytwarzania eteru diglicydolowego polegający na epoksydacji eteru allilowego w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego w postaci Ti-MWW. Epoksydację prowadzi się za pomocą 5,5 M roztworu wodoronadtlenku t-butyłu w nonanie pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze 20–70°C lub pod ciśnieniem autogenicznym oraz w środowisku metanolu jako rozpuszczalnika. Istotą wynalazku jest to, że jako eter allilowy stosuje się eter diallilowy, katalizator Ti-MWW stosuje się w ilości od 0,5 do 7% wagowej, a epoksydację pod ciśnieniem autogenicznym prowadzi się w temperaturze 80–130°C. Podczas epoksydacji stosuje się stężenie metanolu od 10 do 80% wagowej. Epoksydację prowadzi się w czasie od 60 do 1440 minut. Epoksydację prowadzi się przy stosunku molowym eteru diallilowego do wodoronadtlenku t-butyłu od 1 : 1 do 3 : 1. Substraty wprowadza się w następującej kolejności: katalizator, eter diallilowy, metanol i na końcu 5,5 M roztwór wodoronadtlenku t-butyłu w nonanie. Podczas epoksydacji stosuje się szybkość mieszania wynoszącą 300 obrotów na minutę.

Sposób otrzymywania eteru diglicydolowego, według wynalazku, polegający na epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego za pomocą 30% nadtlenku wodoru w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego i rozpuszczalnika, charakteryzuje się tym, że jako katalizator tytanowo-silikatowy stosuje się katalizator TS-1 w ilości od 1 do 9% wagowej, zaś jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol izopropylowy lub acetonitryl, przy czym stosunek molowy eteru allilowo-glicydolowego do nadtlenku wodoru wynosi od 0,7 : 1 do 5 : 1, a stężenie rozpuszczalnika wynosi od 10 do 90% wagowych. Proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 20–80°C, w czasie od 15 do 240 minut. Stosuje się intensywność mieszania wynoszącą 500 obr./min. Do epoksydacji stosuje się reaktor szklany wyposażony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, który zanurza się w łaźni olejowej, ogrzanej do zadanej temperatury reakcji. Substraty wprowadza się w następującej kolejności: eter allilowo-glicydolowy, rozpuszczalnik, a na końcu 30% nadtlenek wodoru.

Zaletą proponowanego sposobu epoksydacji jest zastosowanie taniego i łatwo dostępnego czynnika utleniającego w postaci 30-proc. roztworu nadtlenku wodoru. Ponadto wprowadzenie do środowiska reakcji dodatkowego rozpuszczalnika w postaci izopropanolu lub acetonitrylu (tanie i łatwo dostępne rozpuszczalniki) pozwala na prowadzenie reakcji w układzie jednofazowym i łatwiejszą analizę ilościową mieszanin poreakcyjnych oraz zapobiega nieefektywnemu rozkładowi nadtlenku wodoru. Zastosowanie wymienionych wyżej rozpuszczalników zapobiega hydrolizie grup epoksydowych w cząsteczkach eteru diglicydolowego i tworzeniu gliceryny, dzięki czemu możliwe jest uzyskiwanie wysokich selektywności tego związku (do 74% mol) przy konwersjach eteru allilowo-glicydolowego sięgających 22% mol.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I

Do szklanej kolby trójszyjnej (reaktora) wyposażonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne wprowadzono substraty w następującej kolejności: 0,374 g katalizatora TS-1, 2,261 g eteru allilowo-glicydolowego, 4,487 g acetonitrylu i 2,25 g 30% roztworu nadtlenku wodoru. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 20°C i w tej temperaturze prowadzono epoksydowanie w czasie 180 minut. Stosunek molowy eteru allilowo-glicydolowego do nadtlenku wodoru wynosił 1 : 1, stężenie acetonitrylu 50% wag., a ilość katalizatora TS-1 4% wag. Intensywność mieszania wynosiła 500 obr./min. W powyższych warunkach technologicznych selektywność przemiany do eteru diglicydolowego 56% mol, konwersja eteru allilowo-glicydolowego 2% mol, a konwersja nadtlenku wodoru 4% mol. Po zakończeniu procesu metodą chromatografii gazowej oznaczano stężenie nie przereagowanego eteru allilowo-glicydolowego i produktów procesu. Stężenie nie przereagowanego nadtlenku wodoru oznaczano przez miareczkowanie metodą jodometryczną, a stężenie powstającej w procesie gliceryny potencjometrycznie.

Przykład II

Do szklanej kolby trójszyjnej (reaktora) wyposażonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne wprowadzono substraty w następującej kolejności: 0,373 g katalizatora TS-1, 2,251 g eteru allilowo-glicydolowego, 4,514 g metanolu i 2,243 g 30% roztworu nadtlenku wodoru. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 80°C i w tej temperaturze prowadzono epoksydowanie w czasie 180 minut. Stosunek molowy eteru allilowo-glicydolowego do nadtlenku wodoru wynosił 1 : 1, stężenie metanolu

50% wag., a ilość katalizatora TS-1 4% wag. Intensywność mieszania wynosiła 500 obr./min. W powyższych warunkach technologicznych selektywność przemiany do eteru diglicydolowego 54% mol, konwersja eteru allilowo-glicydolowego 13% mol, a konwersja nadtlenu wodoru 54% mol.

Oznaczenia analityczne wykonywano tak samo jak w przykładzie I.

Przykład III

Do szklanej kolby trójszyjnej (reaktora) wyposażonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne wprowadzono substraty w następującej kolejności: 0,47 g katalizatora TS-1, 2,328 g eteru allilowo-glicydolowego, 5,612 g metanolu i 3,441 g 30% roztworu nadtlenu wodoru. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 60°C i w tej temperaturze prowadzono epoksydowanie w czasie 180 minut. Stosunek molowy eteru allilowo-glicydolowego do nadtlenu wodoru wynosił 0,7 : 1, stężenie metanolu 50% wag., a ilość katalizatora TS-1 4% wag. Intensywność mieszania wynosiła 500 obr./min. W powyższych warunkach technologicznych selektywność przemiany do eteru diglicydolowego 5% mol, konwersja eteru allilowo-glicydolowego 23% mol, a konwersja nadtlenu wodoru 28% mol.

Oznaczenia analityczne wykonywano tak samo jak w przykładzie I.

Przykład IV

Do szklanej kolby trójszyjnej (reaktora) wyposażonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne wprowadzono substraty w następującej kolejności: 0,228 g katalizatora TS-1, 2,262 g eteru allilowo-glicydolowego, 2,709 g acetonitrylu i 0,462 g 30% roztworu nadtlenu wodoru. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 60°C i w tej temperaturze prowadzono epoksydowanie w czasie 180 minut. Stosunek molowy eteru allilowo-glicydolowego do nadtlenu wodoru wynosił 5 : 1, stężenie acetonitrylu 50% wag., a ilość katalizatora TS-1 4% wag. Intensywność mieszania wynosiła 500 obr./min. W powyższych warunkach technologicznych selektywność przemiany do eteru diglicydolowego 25% mol, konwersja eteru allilowo-glicydolowego 4% mol, a konwersja nadtlenu wodoru 81% mol.

Oznaczenia analityczne wykonywano tak samo jak w przykładzie I.

Przykład V

Do szklanej kolby trójszyjnej (reaktora) wyposażonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne wprowadzono substraty w następującej kolejności: 0,214 g katalizatora TS-1, 2,241 g eteru allilowo-glicydolowego, 0,952 g acetonitrylu i 2,213 g 30% roztworu nadtlenu wodoru. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 60°C i w tej temperaturze prowadzono epoksydowanie w czasie 180 minut. Stosunek molowy eteru allilowo-glicydolowego do nadtlenu wodoru wynosił 1 : 1, stężenie acetonitrylu 10% wag., a ilość katalizatora TS-1 4% wag. Intensywność mieszania wynosiła 500 obr./min. W powyższych warunkach technologicznych selektywność przemiany do eteru diglicydolowego 9% mol, konwersja eteru allilowo-glicydolowego 11% mol, a konwersja nadtlenu wodoru 11% mol.

Oznaczenia analityczne wykonywano tak samo jak w przykładzie I.

Przykład VI

Do szklanej kolby trójszyjnej (reaktora) wyposażonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne wprowadzono substraty w następującej kolejności: 1,871 g katalizatora TS-1, 2,262 g eteru allilowo-glicydolowego, 40,358 g alkoholu izopropylowego i 2,246 g 30% roztworu nadtlenu wodoru. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 80°C i w tej temperaturze prowadzono epoksydowanie w czasie 180 minut. Stosunek molowy eteru allilowo-glicydolowego do nadtlenu wodoru wynosił 1 : 1, stężenie alkoholu izopropylowego 60% wag., a ilość katalizatora TS-1 4% wag. Intensywność mieszania wynosiła 500 obr./min. W powyższych warunkach technologicznych selektywność przemiany do eteru diglicydolowego 8% mol, konwersja eteru allilowo-glicydolowego 10% mol, a konwersja nadtlenu wodoru 66% mol.

Oznaczenia analityczne wykonywano tak samo jak w przykładzie I.

Przykład VII

Do szklanej kolby trójszyjnej (reaktora) wyposażonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne wprowadzono substraty w następującej kolejności: 0,095 g katalizatora TS-1, 2,261 g eteru allilowo-glicydolowego, 4,484 g acetonitrylu i 2,286 g 30% roztworu nadtlenu wodoru. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 60°C i w tej temperaturze prowadzono epoksydowanie w czasie 180 minut. Stosunek molowy eteru allilowo-glicydolowego do nadtlenu wodoru wynosił 1 : 1, stężenie acetonitrylu 50% wag., a ilość katalizatora TS-1 1% wag. Intensywność mieszania wynosiła 500 obr./min. W powyższych warunkach technologicznych selektywność przemiany do eteru diglicydolowego 20% mol, konwersja eteru allilowo-glicydolowego 11% mol, a konwersja nadtlenu wodoru 15% mol.

Oznaczenia analityczne wykonywano tak samo jak w przykładzie I.

Przykład VIII

Do szklanej kolby trójszyjnej (reaktora) wyposażonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne wprowadzono substraty w następującej kolejności: 0,887 g katalizatora TS-1, 2,250 g eteru allilowo-glicydolowego, 4,490 g acetonitrylu i 2,234 g 30% roztworu nadtlenu wodoru. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 60°C i w tej temperaturze prowadzono epoksydowanie w czasie 180 minut. Stosunek molowy eteru allilowo-glicydolowego do nadtlenu wodoru wynosił 1 : 1, stężenie acetonitrylu 50% wag., a ilość katalizatora TS-1 9% wag. Intensywność mieszania wynosiła 500 obr./min. W powyższych warunkach technologicznych selektywność przemiany do eteru diglicydolowego 4% mol, konwersja eteru allilowo-glicydolowego 28% mol, a konwersja nadtlenu wodoru 84% mol.

Oznaczenia analityczne wykonywano tak samo jak w przykładzie I.

Przykład IX

Do szklanej kolby trójszyjnej (reaktora) wyposażonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne wprowadzono substraty w następującej kolejności: 0,375 g katalizatora TS-1, 2,233 g eteru allilowo-glicydolowego, 4,454 g acetonitrylu i 2,274 g 30% roztworu nadtlenu wodoru. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 60°C i w tej temperaturze prowadzono epoksydowanie w czasie 15 minut. Stosunek molowy eteru allilowo-glicydolowego do nadtlenu wodoru wynosił 1 : 1, stężenie acetonitrylu 50% wag., a ilość katalizatora TS-1 4% wag. Intensywność mieszania wynosiła 500 obr./min. W powyższych warunkach technologicznych selektywność przemiany do eteru diglicydolowego 1% mol, konwersja eteru allilowo-glicydolowego 19% mol, a konwersja nadtlenu wodoru 22% mol.

Oznaczenia analityczne wykonywano tak samo jak w przykładzie I.

Przykład X

Do szklanej kolby trójszyjnej (reaktora) wyposażonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne wprowadzono substraty w następującej kolejności: 0,386 g katalizatora TS-1, 2,263 g eteru allilowo-glicydolowego, 4,491 g alkoholu izopropylowego i 2,259 g 30% roztworu nadtlenu wodoru. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 80°C i w tej temperaturze prowadzono epoksydowanie w czasie 240 minut. Stosunek molowy eteru allilowo-glicydolowego do nadtlenu wodoru wynosił 1 : 1, stężenie alkoholu izopropylowego 50% wag., a ilość katalizatora TS-1 4% wag. Intensywność mieszania wynosiła 500 obr./min. W powyższych warunkach technologicznych selektywność przemiany do eteru diglicydolowego 36% mol, konwersja eteru allilowo-glicydolowego 7% mol, a konwersja nadtlenu wodoru 42% mol.

Oznaczenia analityczne wykonywano tak samo jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania eteru diglicydolowego polegający na epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego za pomocą 30% nadtlenu wodoru w obecności katalizatora tytanowo-silikalitowego i rozpuszczalnika, **znamienny tym**, że jako katalizator tytanowo-silikalitowy stosuje się katalizator TS-1 w ilości od 1 do 9% wagowy, zaś jako rozpuszczalnik stosuje się alkohol izopropylowy lub acetonitryl, przy czym stosunek molowy eteru allilowo-glicydolowego do nadtlenu wodoru wynosi od 0,7 : 1 do 5 : 1, a stężenie rozpuszczalnika wynosi od 10 do 90% wagowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 20–80°C, w czasie od 15 do 240 minut.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się intensywność mieszania wynoszącą 500 obr./min.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się reaktor szklany wyposażony w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, który zanurza się w łaźni olejowej, ogrzanej do zadanej temperatury reakcji.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wprowadza się substraty w następującej kolejności: eter allilowo-glicydolowy, rozpuszczalnik, a na końcu 30% nadtlenek wodoru.