

**POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA**



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

# **OPIS PATENTOWY**

**128141**



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 80 06 03 (P. 224741)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 81 12 11

Opis patentowy opublikowano: 1985 09 14

Int. Cl.<sup>3</sup> C07D 301/28  
C07D 303/20

**Twórcy wynalazku:** Werner Foerster, Tadeusz Kiersznicki, Wiesław Szeja

**Uprawniony z patentu:** Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego,  
Gliwice (Polska)

## **Sposób otrzymywania eterów alkilowo-glicydylowych**

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania eterów alkilowo-glicydylowych z alkoholi i epichlorohydryny.

Etery alkilowo-glicydytowe znajdują szerokie zastosowanie jako rozpuszczalniki i komponenty przy otrzymywaniu żywic epoksydowych i z tego względu są używane w przemyśle tworzyw sztucznych i farb, elektronicznym, elektrotechnicznym, a jako odczynniki w praktyce laboratoryjnej. Z uwagi na znaczenie tych związków, metody ich otrzymywania są przedmiotem szeregu prac. Jedną z ogólnych metod otrzymywania polega na cyklizacji 1-alkoksy-3-chloropropanoli-2 w obecności wodorotlenku sodowego (Flores-Gallardo, Pollard, J.Org.-Chem. 12) 1947 (831) lub wodorotlenku potasowego (Ponomarew, Z.Obst. Chim, 22) 1952 (929) w eterze jako rozpuszczalniku.

Inny wariant syntezy eterów alkilowo-glicydylowych polega na reakcji alkoholanu sodowego z epichlorohydryną w eterze (Ohta, Ohta J.Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect, 77) 1956 (198). Poważną wadą wymienionych metod jest konieczność dodatkowych syntez substratów, co obniża sumaryczną wydajność procesu. I tak, 1-alkoksy-3-chloropropanol-2 otrzymuje się w wyniku reakcji alkoholu z epichlorohydryną w obecności kwasów jako katalizatorów. Wydajność tego etapu syntezy nie przekracza na ogół 70%. Wydajność reakcji otrzymywania eteru alkilowo-glicydylowego w wyniku cyklizacji otrzymywanego alkoholu jest na ogół nie wyższa niż 70%. Tak więc w najkorzystniejszych warunkach ogólna wydajność syntezy nie przekracza 50%.

W metodzie Ohty otrzymuje się w pierwszym stadium alkohol w wyniku reakcji sodu lub potasu z stosowanym w nadmiarze alkoholem. W przypadku wyższych alkoholi alifatycznych reakcja wymaga długotrwałego mieszania substratów w podwyższonej temperaturze. Z uwagi na wydzielanie się wodoru w trakcie reakcji ten etap syntezy jest szczególnie niebezpieczny. Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 898 349 znany jest sposób otrzymywania pochodnych glicydylowych polihydroksyalkoholi polegający na reakcji epichlorohydryny z polihydroksyalkoholami w obecności mocnych zasad nieorganicznych. Aby zminimalizować udział reakcji hydrolizy, syntezę prowadzi się w warunkach bezwodnych, usuwając azeotropowo tworzącą się wodę.

Znany jest również z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 636 060 sposób otrzymywania eterów glicydylowych, polegający na reakcji halohydryn z 2,2-dinitro-2-fluoroetanolom, a z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 706 772 sposób otrzymywania eterów glicydylowych, polegający na reakcji halohydryn z 1,4 bis(2-hydroksyhexafluoro-2-propylo)tetrafluorobenzenem. Sposoby te wymagają prowa-

dzenia procesu w niskich temperaturach, aby uniknąć rozkładu epichlorohydrinu i eterów glicydydowych, zachodzącego w podwyższonej temperaturze w obecności wody i wodorotlenku sodowego. Stwierdzono nieoczekiwane, że alkohole inhibują proces rozkładu epichlorohydrinu i eterów glicydydowych, co stwarza możliwość prowadzenia reakcji w układzie dwufazowym w podwyższonej temperaturze bez konieczności zachowania warunków bezwodnych.

Sposób otrzymywania eterów glicydydowych według wynalazku polega na tym, że syntezę alkoholi z epichlorohydriną w obecności zasady prowadzi się w układzie dwufazowym w granicach temperatur od 30°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Po oddzieleniu części stałych mieszaninę poreakcyjną poddaje się destylacji frakcyjnej. Przedgon zawierający nieprzereagowane substraty i niewielkie ilości eteru alkilowo-glicydowego zawraca się do kolejnej syntezy. Główna frakcja zawiera produkt o czystości nie mniejszej niż 97%. Przy takim sposobie postępowania, z uwagi na niewielki, nie przekraczający 5% udział reakcji ubocznych, sumaryczna wydajność jest wysoka.

Z przeprowadzonych badań wynika, że najbardziej reaktywne są alkohole I-rzędowe. Przy przejściu do alkoholi II-rz. i III-rz. maleje szybkość reakcji i z tego względu korzystne jest podwyższenie temperatury mieszaniny reakcyjnej. Ponieważ ze wzrostem temperatury oraz czasu reakcji rośnie udział procesów wtórnych z udziałem związków epoksydowych, dobrano warunki pozwalające na uzyskanie optymalnych wydajności syntezy eterów alkilowo-glicydydowych. Produkt uzyskany sposobem według wynalazku, cechuje się dużą czystością i spełnia wymagania stawiane odczynnikiem chemicznym.

**Przykład I.** W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszało i termometr umieszczono 178 g alkoholu n-butyłowego, 333 g epichlorohydrinu, 106 g wodorotlenku sodowego. Intensywnie mieszając utrzymywano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 60° w ciągu 4 godzin. Po ochłodzeniu odsączono osad soli, przemyto 50 cm<sup>3</sup> butanolu, a połączone przesącze poddano destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Przedgon zawierający butanol, nieprzereagowaną epichlorohydriną oraz niewielkie ilości eteru n-butyłowo-glicydowego zawrócono do kolejnej syntezy. Zebrano frakcję o temperaturze 82-83°C/53 HPa. Uzyskano 190,5 g eteru n-butyłowo-glicydowego o zawartości głównego składnika 99,8%.

**Przykład II.** Do kolby zaopatrzonej w mieszało, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadzono 178 g alkoholu izobutyłowego, 333,12 g epichlorohydrinu oraz 150,6 g wodorotlenku sodowego. Utrzymując mieszaninę w temperaturze 60° mieszano zawartość reaktora w ciągu 6 godzin. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej odsączono osad soli, przemyto 50 cm<sup>3</sup> epichlorohydrinu, a połączone przesącze poddano destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Zebrano 161 g frakcji w temperaturze 80-82°/53 HPa o zawartości eteru izobutyłowo-glicydowego 98,12%.

**Przykład III.** W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszczono 178 g alkoholu sec-butyłowego, 333 g epichlorohydrinu i 106 g wodorotlenku sodowego. Zawartość reaktora mieszano w ciągu 6 godzin, utrzymując w temperaturze 70°C. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej odsączono osad soli i przemyto 80 cm<sup>3</sup> epichlorohydrinu. Połączone przesącze poddano destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Zebrano frakcję o temperaturze wrzenia 88-82°/53 HPa. Uzyskano 48,5 g eteru sec-butyłowo-glicydowego o zawartości głównego składnika 98%.

**Przykład IV.** Do kolby zaopatrzonej w mieszało, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadzono 120,2 g alkoholu n-propylowego, 277,6 g epichlorohydrinu i 88 g wodorotlenku sodowego. Utrzymując mieszaninę w temperaturze 60° mieszano zawartość reaktora w ciągu 5 godzin. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej odsączono osad soli, przemyto 70 cm<sup>3</sup> epichlorohydrinu, a połączone przesącze poddano destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Zebrano 114 g frakcji o temperaturze wrzenia 90-92°C/60 HPa, zawierającej 99,9 g eteru n-propylowo-glicydowego.

**Przykład V.** W kolbie umieszczono 120,2 g alkoholu izopropylowego, 277,6 epichlorohydrinu i 88 g wodorotlenku sodowego. Mieszając zawartość reaktora i utrzymywano w temperaturze wrzenia w ciągu 60 minut. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej odsączono osad soli, przemyto 80 cm<sup>3</sup> epichlorohydrinu, a połączone przesącze poddano destylacji frakcyjnej, zbierając frakcję o temperaturze wrzenia 85-86°/53 HPa. Uzyskano 72 g eteru izopropylowo-glicydowego o zawartości głównego składnika 99,5%.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania eterów alkilowo-glicydydowych w reakcji alkoholi z epichlorohydriną w obecności mocnej zasady, z n a m i e n n y t y m, że syntezę prowadzi się w układzie dwufazowym w granicach temperatur od 30°C do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej.