

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94366

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.06.74 (P. 172078)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.76

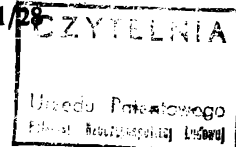
Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP

C07c 31/28

Int. Cl.².

C07C 31/28



Twórcy wynalazku: Maria Uhniat, Maria Nowakowska, Józef Dawiskiba,
Maria Rubaj, Mieczysław Zawadzki, Janina Solecka

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania estrów organicznych pochodnych kwasowych pierwiastków amfoterycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów organicznych pochodnych związków hydroksylowych i kwasowych pochodnych pierwiastków amfoterycznych grupy II–VI i VIII układu okresowego.

Związki tego typu stosowane są jako półprodukty do wyrobu środków pomocniczych stosowanych w przemyśle lekkim. W szczególności można z nich wytwarzać: środki hydrofobizujące stosowane w przemyśle włókienniczym i papierniczym, środki zwiększające przyczepność klejów do mas plastycznych, środki zwiększające termoodporność powłok ochronnych i lakierów, środki poprawiające własności mas odlewniczych. Związki te stosowane są również w przemyśle chemicznym szczególnie jako katalizatory wielu procesów.

Znane są różne sposoby wytwarzania estrów pochodnych kwasów pierwiastków amfoterycznych ze związkami hydroksylowymi. Sposoby te opisane są w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2965663, 2845447, 2287089 w opisie patentowym belgijskim nr 560735 czy opisie patentowym brytyjskim 840449, wszystkie one ujawniają odmiany sposobów wytwarzania głównie estrów glinu i magnezu na drodze bezpośrednich reakcji metali z alkoholami, prowadzonych w wysokich temperaturach w obecności katalizatorów takich jak HCl, AlCl₃, jod czy rtęć.

Syntezy te ograniczają się jedynie do wytwarzania estrów pierwiastków o dużej reaktywności chemicznej z alkoholem metylowym, etylowym lub propylowym.

Znane są również sposoby wytwarzania estrów organicznych pochodnych kwasowych pierwiastków amfoterycznych przez działanie alkoholami sodu lub potasu na poszczególne chlorki metali amfoterycznych. Znane są również reakcje prowadzone między alkoholami i chlorkami metali amfoterycznych w obecności metali alkalicznych takich jak sód lub potas, albo wobec stopów metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Sposoby te opisane są między innymi w publikacjach Demarcay C.R Acad. Sci Paris 80 51 (1875); Levy Ann. Chim. (phys) 6, 25, 433 (1892); Bischoff Adkins, I. An. Chem. Soc. 46, 256 (1928); Speer J. Org. Chem. 14 655 (1929) i w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2662720, metody te stosowane być mogą do syntezy estrów na drodze reakcji metali amfoterycznych z niższymi alkoholami alifatycznymi, takimi jak metanol, etanol i propanol. Wyższe alkohole i inne związki hydroksylowe trudniej reagują z pierwiastkami metalicznymi, procesy przebiegają z małą wydajnością a produkty reakcji są trudne do rozdzielenia.

Estry pierwiastków amfoterycznych wytwarzać można również przez działanie alkoholem na wieloamoniakalne kompleksy niektórych metali takich jak Hf, Zr lub Ti zawieszone w węglowodorowym rozpuszczalniku. Metoda ta opisana jest w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2684972. Proces wymaga dużej przestrzeni reakcyjnej, metoda jest kłopotliwa gdyż stosowane do syntezy związki występują w roztworach węglowodorowych w niskich stężeniach. Ponadto metoda ogranicza się jedynie do syntezy estrów pierwiastków metali, których chlorki tworzą kompleksy amoniakalne o wzorze $\text{MeCl}_n \cdot m\text{NH}_3$, gdzie $m > n$.

Z brytyjskiego opisu patentowego nr 811976 znana jest metoda polegająca na działaniu tlenem lub powietrzem na reaktywne alkiły metali.

Ze względu na szerokie zastosowanie różnych typów estrów pochodnych kwasowych pierwiastków amfoterycznych z organicznymi związkami hydroksylowymi posiadającymi rodniki alkilowe, aryłowe lub alkiloaryłowe o różnej długości łańcucha otrzymuje się te związki skomplikowanymi metodami najczęściej przez restryfikację. Są to metody mało ekonomiczne różniące się od siebie parametrami w zależności od rodnika występującego w związku hydroksylowym i od pierwiastka metalicznego.

Celem wynalazku było znalezienie uniwersalnego możliwie prostego pod względem technicznym i ekonomicznym sposobu, który pozwoliłby na otrzymywanie dowolnych estrów pochodnych kwasowych pierwiastków amfoterycznych.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu, w sposobie wytwarzania estrów organicznych pochodnych związków hydroksylowych i kwasowych pochodnych pierwiastków amfoterycznych, metody dwustopniowej z zastosowaniem nadmiaru związku hydroksylowego i odpowiednich parametrów procesu.

Sposobem według wynalazku na związki o ogólnym wzorze $\text{Me}/\text{X}/n$ działa się 2–3 krotnym nadmiarem, w stosunku do ilości stechiometrycznej, związku hydroksylowego o ogólnym wzorze $\text{R}/\text{OH}/m$ w temperaturze wrzenia związku hydroksylowego w czasie 1–3 godzin w środowisku przepływającego obojętnego gazu lub powietrza, po czym na utworzone chlorowcoestry w warunkach adiabatycznych działa się pod ciśnieniem 1,25–10 atmosfer, w czasie 1–3 godzin suchym gazowym amoniakiem, a następnie oddziela produkt reakcji od zawiesiny chlorku amonu, a z roztworu ewentualnie oddestylowuje się nadmiar związku hydroksylowego.

Stosowane w sposobie według wynalazku związki o ogólnym wzorze $\text{Me}/\text{X}/n$ są chlorkami pierwiastków amfoterycznych, w których Me oznacza pierwiastek amfoteryczny II–VI i VIII grupy układu okresowego, X oznacza chlor lub brom, a współczynnik $n = 2–5$ i oznacza wartościowość pierwiastka amfoterycznego. Związki hydroksylowe o ogólnym wzorze $\text{R}/\text{OH}/m$ mogą posiadać rodnik R będący: pierwszo- lub drugorzędowym rodnikiem alkilowym o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu, rodnikiem aryłowym lub alkiloaryłowym, współczynnik $m = 1–3$ i określa ilość grup OH w związku hydroksylowym.

Proces prowadzi się w reaktorze, do którego wprowadza się odpowiedni związek hydroksylowy i ogrzewa go do temperatury wrzenia a następnie ciągle mieszając wprowadza się powoli odpowiedni chlorek lub bromek metalu amfoterycznego. Stosunek ilościowy reagentów dobiera się tak, by związek hydroksylowy w odniesieniu do stechiometrycznej ilości chlorku metalu występował w 2–3 krotnym nadmiarze.

Przez medium reakcyjne przepuszcza się w sposób ciągły suche powietrze lub gaz obojętny, korzystnie azot. Reakcję prowadzi się w zależności od stosowanych reagentów w czasie 1–3 godzin w temperaturze wrzenia związku hydroksylowego. W tym etapie powstają odpowiednie chlorowcoestry, po ich powstaniu wyłącza się ogrzewanie i drugi etap procesu prowadzi się w warunkach adiabatycznych, wprowadzając do reaktora suchy gazowy amoniak pod ciśnieniem rzędu 1,25–10 atmosfer, w czasie 1–3 godzin. Produkt reakcji o ogólnym wzorze $\text{Me}/\text{OR}/n$ znajduje się w roztworze związku hydroksylowego obok zawiesiny chlorku amonu powstałego jako produkt uboczny reakcji.

Chlorek amonu oddziela się na drodze mechanicznej, przez wirowanie lub filtrację, a ester danego metalu amfoterycznego rozpuszczony jest w związku hydroksylowym stosowanym w nadmiarze i może być w postaci roztworu, stosowany jako półprodukt w wielu dziedzinach przemysłu. Czysty ester otrzymuje się przez oddestylowanie nadmiaru związku hydroksylowego z roztworu.

Reakcja przebiega z wydajnością rzędu 90–98%, a otrzymany produkt posiada wysoką czystość chemiczną rzędu 96–98% estru.

Zaletą wynalazku jest jego uniwersalność stwarzająca możliwość wytwarzania dowolnych estrów pierwiastków amfoterycznych tą samą metodą w tej samej aparaturze. W zależności od zapotrzebowania przemysłowego na określony związek można w każdej chwili dostosować reżim technologiczny do aktualnych potrzeb.

Korzyści ekonomiczne sposobu według wynalazku wynikają również z prostej aparatury a wyeliminowanie rozpuszczalnika węglowodorowego stosowanego w niektórych znanych metodach obniża znacznie koszt wytwarzania estrów oraz koszt aparatury.

Wysoką wydajność procesu zapewnia stosowany nadmiar związku hydroksylowego, nadmiar ten zapewnia również łatwe oddzielenie produktu ubocznego reakcji to jest chlorku lub bromku amonu, co znacznie upraszcza proces.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku znajdują zastosowanie przemysłowe w szeregu dziedzinach takich jak włókiennictwo, papiernictwo, hutnictwo, przemysł szklarski, ceramiczny, lakierniczy, chemiczny, w którym stosowane są między innymi jako katalizatory wielu procesów chemicznych szczególnie zaś polimeryzacji.

Przykład I. Do reaktora o pojemności 1500 ml wprowadza się 820 gramów alkoholu izoamyłowego (2-metylobutanolu-1) i po ogrzaniu go do temperatury wrzenia 129°C wprowadza się porcjami przy ciągłym energicznym mieszaniu 200 g stałego ZrCl_4 . Przez medium reakcyjne utrzymywane w temperaturze wrzenia przepuszcza się suchy azot z szybkością 30 l/godz. w ciągu 60 minut. Po upływie tego czasu stosunek $\text{Zr} : \text{Cl} : \text{OR}$ wynosił 1:3,50:0,25. Po pierwszym etapie przerywa się dopływ azotu i wyłącza ogrzewanie, zamyka wylot chłodnicy zwrotnej i rozpoczyna wprowadzanie suchego NH_3 . Dopływ NH_3 reguluje się tak aby ciśnienie w układzie utrzymywało się na poziomie około 1,3 atmosfery. Po wprowadzeniu 800 l NH_3 proces przerywa się, ciśnienie w układzie redukuje się do ciśnienia otoczenia. Po oddzieleniu stałego NH_4Cl przez filtrację, z przesączu oddestylowuje się nadmiar alkoholu. Otrzymuje się 300 g stałego woskopodobnego cyrkonianu izoamyłowego o czystości 98%.

Przykład II. Do reaktora o pojemności 1500 ml wprowadza się 800 g fenolu. Po podgrzaniu go do temperatury wrzenia wprowadza się w ciągu 30 minut 300 g TiCl_4 przy energicznym mieszaniu, a następnie utrzymuje temperaturę na stałym poziomie. Przez warstwę medium reakcyjnego przepuszcza się azot z szybkością 30 l/godz. w ciągu 3 godzin. Po upływie tego czasu stosunek $\text{Ti} : \text{Cl} : \text{OR}_6\text{H}_5$ wynosił 1,00:0,55:3,45. Następnie przerywa się dopływ azotu, wyłącza ogrzewanie i prowadzi drugi stopień procesu w warunkach adiabatycznych wprowadzając do układu amoniak, utrzymuje ciśnienie w reaktorze na poziomie około 1,75 atm. Po upływie 1 godziny odcina się dopływ amoniaku, ciśnienie w reaktorze redukuje do poziomu ciśnienia otoczenia. Zawartość reaktora wprowadza się na nucę z płótnem filtracyjnym pracującą pod próżnią. Z przesączu oddestylowuje się nadmiar fenolu drogą destylacji próżniowej. Uzyskuje się około 300 g ortotytanianu czterofenylowego.

Przykład III. Podobnie jak w przykładzie II prowadzi się syntezę tytanianu izopropylowego. Pierwszy stopień syntezy prowadzi się w temperaturze wrzenia alkoholu izopropylowego. Skład chloroestru po pierwszym stopniu wynosił $\text{Ti} : \text{Cl} : \text{OC}_3\text{H}_7 = 1 : 2,25 : 1,75$. Ciśnienie NH_3 w II stopniu syntezy = 1,5 atm. Wydajność tytanianu czteroizopropylowego wynosi 93%.

Przykład IV. Próbę prowadzi się podobnie jak w przykładzie II wytwarzając tytanian cztero-n-butyłowy. Pierwszy stopień syntezy prowadzi się w temperaturze wrzenia alkoholu n-butyłowego, skład chloroestru po pierwszym stopniu syntezy wynosi: $\text{Ti} : \text{Cl} : \text{OC}_4\text{H}_9 = 1,00 : 2,60 : 1,40$. Ciśnienie NH_3 w II stopniu syntezy = 1,75 atm. Końcowa wydajność tytanianu cztero-n-butyłowego około 90%.

Przykład V. Glinian trój-n-butyłowy wytwarza się postępując podobnie jak w przykładzie II, utrzymując w pierwszym stopniu syntezy, temperaturę wrzenia alkoholu n-butyłowego. Skład chloroestrów uzyskiwany w I stopniu syntezy jest następujący: $\text{Al} : \text{Cl} : \text{OC}_4\text{H}_9 = 1,00 : 2,10 : 0,90$. Ciśnienie NH_3 w II stopniu syntezy wynosi 2 atm. Wydajność końcowa glinianu trój-n-butyłowego wynosi 90%.

Przykład VI. Syntezę antymonianu trójizopropylowego prowadzi się podobnie jak w przykładzie II. W pierwszym stopniu proces prowadzi się w temperaturze wrzenia alkoholu izopropylowego. Skład chloroestrów po pierwszym stopniu syntezy wynosi: $\text{Sb} : \text{Cl} : \text{OC}_3\text{H}_7 = 1,00 : 2,00 : 1,00$. Ciśnienie NH_3 w II stopniu syntezy = 2 atm. Wydajność końcowa antymonianu trójizopropylowego wynosi 88%.

Przykład VII. Sposobem opisanym w przykładzie II prowadzi się syntezę cyrkonianu izoamyłowego II-rzędowego. Temperatura w pierwszym stopniu syntezy równa jest temperaturze wrzenia alkoholu izoamyłowego II-rzędowego. Skład chloroestrów uzyskiwanych po I stopniu syntezy: $\text{Zr} : \text{Cl} : \text{OC}_8\text{H}_{17} = 1,00 : 2,90 : 1,10$. Ciśnienie NH_3 w II stopniu syntezy wynosi 2,5 atm. Wydajność końcowa cyrkonianu izoamyłowego II-rzędowego wynosi 92%.

Przykład VIII. Syntezę aromatycznych pochodnych berylu prowadzi się sposobem i w warunkach opisanych w przykładzie II, stosując substraty BeCl_2 i 3-krotny nadmiar fenolu w stosunku do stechiometrycznej ilości wynikającej z reakcji. Po pierwszym etapie syntezy uzyskuje się wysoki stopień przereagowania substratów.

Stosunek molowy $\text{Be} : \text{Cl} : \text{OR}$ po tym etapie wynosi 1:0,05:1,95. Po drugim etapie syntezy stopień przereagowania BeCl_2 jest bliski 100%.

Przykład IX. Syntezę pochodnych berylu z kreozolem prowadzi się tak samo jak w przykładzie VIII. Po drugim etapie syntezy stopień przereagowania BeCl_2 wynosi około 98%.

Przykład X. W reaktorze o pojemności 0,5 l umieszcza się 300 g glikolu etylowego i po ogrzaniu wprowadza się porcjami, przy ciągłym przepływie azotu, 200 g tróchlorku molibdenu. Po upływie 60 minut wyłącza się ogrzewanie, przerywa dopływ azotu, a do reaktora wprowadza się gazowy NH_3 pod ciśnieniem 1,5 atmosfery. Po upływie godziny odcina się dopływ NH_3 , ciśnienie w reaktorze redukuje się do ciśnienia otoczenia. Uzyskuje się molibdenian glikolu etylowego z wydajnością 98%. Podobnie prowadzi się proces stosując w miejsce glikolu glicerynę lub trójetanoloaminę.

Przykład XI. Stosując warunki i sposób postępowania opisany w przykładzie III uzyskuje się z FeCl_3 i alkoholu izopropylowego izopropylowe estrowe pochodne żelaza. Stopień przereagowania FeCl_3 jest bliski 100%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów organicznych pochodnych kwasowych pierwiastków amfoterycznych i związków hydroksylowych z chlorków metali amfoterycznych, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się dwustopniowo działając na związki o ogólnym wzorze Me/X/n 2–3 krotnym nadmiarem, w stosunku do ilości stechiometrycznej, związku hydroksylowego, o ogólnym wzorze R/OH/m w temperaturze wrzenia związku hydroksylowego w czasie 1–3 godzin w środowisku przepływającego obojętnego gazu lub powietrza, po czym na utworzone chlorowcoestry działa się pod ciśnieniem 1,25–10 atmosfer w warunkach adiabatycznych w czasie 1–3 godzin suchym gazowym amoniakiem, a produkt reakcji o ogólnym wzorze Me/OR/n oddziela się od zawiesiny chlorku amonu, przy czym Me oznacza pierwiastek amfoteryczny metali II–VI i VIII grupy układu okresowego pierwiastków, X – oznacza chlor lub brom, współczynnik $n = 2–5$ i oznacza wartościowość pierwiastka amfoterycznego zaś rodnik R związku hydroksylowego może być pierwszo lub drugorzędowym rodnikiem alkilowym o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu, rodnikiem arylowym lub alkiloarylowym a współczynnik $m = 1–3$ i określa ilość grup OH związku hydroksylowego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że po oddzieleniu chlorku amonu z roztworu poreakcyjnego oddestylowuje się związek hydroksylowy.