

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **236972**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428127**

(22) Data zgłoszenia: **11.12.2018**

(51) Int.Cl.
C07C 43/11 (2006.01)
C07C 43/04 (2006.01)
C07C 41/02 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)
C07D 301/00 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania diglicydylowego eteru 1,4-butandiolu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

15.06.2020 BUP 13/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

08.03.2021 WUP 05/21

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ - INSTYTUT
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**LECH IWAŃSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
DAMIAN KIEŁKIEWICZ, Kędzierzyn-Koźle, PL
WŁODZIMIERZ POJASEK, Kędzierzyn-Koźle, PL
MARTA DEPTA, Żytka, PL
MICHAŁ SOWIŃSKI, Głubczyce, PL
BEATA TARCZYŃSKA, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Fiszer

PL 236972 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania diglicydylowego eteru 1,4-butandiolu, który stosowany jest głównie jako rozcieńczalnik aktywny obniżający lepkość żywic epoksydowych i środek uelastyczniający żywice aromatyczne oraz produkt pośredni w produkcji między innymi środków zmiękczających, optycznie aktywnych materiałów medycznych, dodatków do tworzyw sztucznych, środków powierzchniowo czynnych oraz eterów tłuszczowych.

W praktyce przemysłowej stosowane są dwie metody wytwarzania eterów glicydylowych alkoholi: jednostopniowa, polegająca na bezpośredniej reakcji związków zawierających grupy hydroksylowe z epichlorohydryną w obecności wodorotlenków metali alkalicznych i katalizatorów przeniesienia fazowego oraz metoda dwustopniowa, w której reakcja jest prowadzona najpierw w środowisku kwaśnym wobec katalizatorów typu kwasów Lewisa (reakcja addycji), a następnie uzyskane etery chlorohydrynowe poddaje się reakcji dehydrochlorowania w środowisku alkalicznym. W metodzie dwustopniowej uzyskuje się pełne przereagowanie alkoholu, jednak otrzymane etery charakteryzują się wysoką zawartością chloru organicznego, co znacznie ogranicza zakres ich stosowania.

Syntezę eterów glicydylowych alkoholi metodą jednostopniową korzystnie jest prowadzić w środowisku ubogim w wodę, bowiem pozwala to ograniczyć hydrolizę grup epoksydowych, zwłaszcza w warunkach nadmiaru molowego wodorotlenku metalu alkalicznego stosowanego w reakcji. I tak na przykład, w opisie patentowym JPH 0532650, dotyczącym procesu wytwarzania glicydylowych eterów na bazie alifatycznych związków hydroksylowych, zaleca się stosowanie stężonych roztworów wodorotlenków, aby ograniczyć ilość wody w układzie reakcyjnym. Nasycony lub nienasycony alkohol poddaje się reakcji z epichlorohydryną w obecności katalizatora przeniesienia fazowego oraz wodnego roztworu wodorotlenku alkalicznego o stężeniu w zakresie od 45 do 65%, który sporządza się bezpośrednio w reaktorze przed rozpoczęciem kondensacji. Reakcję prowadzi się w temperaturze 30–70°C w czasie 4 godzin, po czym powstałą sól jako produkt uboczny usuwa się z mieszaniny reakcyjnej poprzez rozpuszczenie jej w wodzie i oddzielenie solanki. Następnie warstwę organiczną przemywa się dwukrotnie wodą za każdym razem wyprowadzając z układu reakcyjnego ścieki wodne. Zawartość wody w masie reakcyjnej można ograniczyć również stosując azeotropową metodę wytwarzania glicydylowych eterów, tak jak jest to opisane w patencie US 5128491, w którym reakcję epichlorohydryny z drugorzędowym alkoholem prowadzi się w obecności roztworu 50% roztworu NaOH w dwóch etapach, pod obniżonym ciśnieniem, z ciągłym usuwaniem wody ze środowiska reakcji w postaci heteroazeotropu z epichlorohydryną. W pierwszym etapie reakcję prowadzi się do osiągnięcia 60–75% konwersji alkoholu, a w drugim etapie, po wcześniejszym oddzieleniu powstałej soli, reakcję kontynuuje się, aż do uzyskania 80–90% konwersji alkoholu. Metoda azeotropowa charakteryzuje się jednak szeregiem wad, z których najistotniejszą stanowią znaczne straty epichlorohydryny w wyniku ubocznej reakcji polimeryzacji oraz straty w gazach odlotowych, na skutek stosowania obniżonego ciśnienia w czasie kondensacji. Glicydyłowe etery alkoholi można wytwarzać również z zastosowaniem stałego wodorotlenku, tak jak to opisano w patencie US 6392064, w którym do mieszaniny alkoholu, wodorotlenku sodu i katalizatora przeniesienia fazowego wprowadza się stopniowo epichlorohydrynę, a po zakończeniu reakcji z mieszaniny poreakcyjnej usuwa się nadmiarowy wodorotlenek sodu oraz powstały chlorek sodu za pomocą dwustopniowej filtracji. W opisie patentowym EP 0911326 przedstawiono sposób syntezy eterów diglicydylowych alkoholi polihydroksylowych, takich jak 1,5-pentanodiol, 2,4-dietylo-1,5-pentanodiol lub 3-metylo-1,5-pentanodiol, z użyciem stałego wodorotlenku sodu. Po wprowadzeniu wszystkich surowców do reaktora, mieszaninę podgrzewa się do temperatury 45–50°C i prowadzi się reakcję do czasu całkowitego przereagowania surowców i monoglicydylowego eteru alkoholu. Produkt reakcji oczyszcza się poprzez filtrację i dwukrotne przemywanie wodą. W procesie wytwarzania glicydylowych eterów alkoholi, w którym stały wodorotlenek metalu alkalicznego wprowadza się do środowiska reakcji w jednej porcji, może wystąpić gwałtowny, niekontrolowany wzrost temperatury, prowadzący do nasilenia reakcji ubocznych, a w skrajnym przypadku do zżelowania mieszaniny reakcyjnej. Aby zapobiec tym niekorzystnym zjawiskom, stały wodorotlenek sodu wprowadza się do środowiska reakcji w wielu mniejszych porcjach, tak jak to opisano w polskim patencie 211144. Syntezę glicydylowego eteru trimetylopropanu prowadzi się w ciągu 25–35 minut dozując 8–15% założonej ilości stałego NaOH, a następnie po 25–35 minutowej przerwie dozuje się porcjami, równomiernie w ciągu 2–2,5 godziny pozostałą część NaOH, po czym reakcję kontynuuje się przez kolejne 25–35 minut. Po zakończeniu reakcji odfiltrowuje się powstałą sól, a warstwę organiczną przemywa się dwukrotnie wodą.

W procesie syntezy glicydylowych eterów alkoholi, niezależnie od stosowanej metody wytwarzania, używa się dużego nadmiaru molowego wodorotlenku metalu alkalicznego względem alkoholu. Nadmiarowy wodorotlenek wraz z powstałym w reakcji chlorkiem metalu alkalicznego wydziela się z eterowego produktu reakcji, zwykle poprzez rozpuszczenie w wodzie i oddzielenie solanki, filtrację lub odwirowanie. Na ogół, po oddzieleniu solanki lub osadu, produkt reakcji przemywa się jeszcze kilkukrotnie wodą w celu usunięcia resztek wodorotlenku oraz soli. Powstałe w procesie ścieki wodne i osady zawierają nie tylko znaczną ilość wodorotlenku, lecz również nieprzereagowany 1,4-butandiol oraz chlorohydrynowe i glicydytowe etery 1,4-butandiolu. Wyprowadzenie tych strumieni technologicznych z procesu powoduje wzrost kosztów związanych z ich utylizacją, a także niekorzystnie wpływa na ekonomikę procesu oraz wydajność i jakość produktu.

Celem wynalazku było opracowanie metody wytwarzania diglicydylowego eteru 1,4-butandiolu z zawrotem strumieni technologicznych do procesu, w taki sposób, aby jedynym odpadowym strumieniem była solanka oddzielana po pierwszym etapie kondensacji.

Istota wynalazku polega na tym, że proces prowadzi się w dwóch etapach:

- w pierwszym etapie kondensacji do 1,4-butandiolu dodaje się od 0,5% do 2,5% IV-rzędowej soli amoniowej w stosunku do ilości stosowanego 1,4-butandiolu, dodaje się warstwę organiczną z etapu destylacji z poprzedniej partii procesu syntezy diglicydylowego eteru 1,4-butandiolu, następnie uzupełnia się epichlorohydryną w takiej ilości, aby stosunek molowy 1,4-butandiolu do epichlorohydryny mieścił się w zakresie 1,0 : 2,5–4,0, po czym do mieszaniny wprowadza się stały wodorotlenek sodu i/lub potasu w trzech czterech porcjach po 0,50–0,55 mola oraz czwartą porcję wodorotlenku sodu i/lub potasu w postaci solanki oddzielonej z drugiego etapu kondensacji z poprzedniej partii procesu syntezy, zawierającej od 0,45 do 0,65 mola sodu i/lub potasu w przeliczeniu na 1 mol 1,4-butandiolu, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 35–55°C, w czasie od 1,5 do 3 godzin, po czym do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się wodę, i oddziela się powstałą solankę, a warstwę organiczną kieruje się do drugiego etapu kondensacji,
- w drugim etapie kondensacji – do warstwy organicznej wprowadza się stały wodorotlenek sodu i/lub potasu w dwóch porcjach po 0,50–0,55 mola w przeliczeniu na 1 mol 1,4-butandiolu, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 40–50°C, w czasie od 0,5 do 1,5 godziny, a następnie dodaje się warstwę wodną odebraną z destylacji oraz warstwę wodną z etapu przemywania z poprzedniej partii procesu syntezy, oddziela się powstałą solankę, warstwę organiczną prze-mywa się czystą wodą warstwę wodną oddziela się, a warstwę organiczną poddaje się destylacji, odebrany destylat rozdziela się na warstwę organiczną i wodną, a pozostałość destylacyjna po przefiltrowaniu stanowi produkt końcowy.

Korzystnie jest, jeżeli jako IV-rzędową sól amoniową stosuje się chlorek tributylometyloamoniowy. Korzystnie jest, jeżeli porcje wodorotlenku sodu i/lub potasu wprowadza się do środowiska reakcji co 20–30 minut w pierwszym etapie kondensacji i co 10–20 minut w drugim etapie kondensacji. Korzystnie jest, jeżeli po wprowadzeniu czwartej porcji wodorotlenku sodu i/lub potasu w pierwszym etapie kondensacji, reakcję prowadzi się jeszcze przez 30–90 minut. Korzystnie jest, jeżeli po wprowadzeniu drugiej porcji wodorotlenku sodu i/lub potasu w drugim etapie kondensacji, reakcję prowadzi się jeszcze przez 20–70 minut.

Przykład 1

Do szklanego reaktora o pojemności 1 dm³, wyposażonego w płaszcz grzewczy, mieszadło, chłodnicę zwrotną i termoparę wprowadza się:

- 90,1 g 1,4-butandiolu (1 mol),
- 93,2 g warstwy organicznej odebranej z etapu destylacji z poprzedniej partii procesu syntezy diglicydylowego eteru 1,4-butandiolu, zawierającej 89,8 g epichlorohydryny (0,97 mola) i 1,8 g wody (1 mol),
- 141,4 g epichlorohydryny (1,53 mola) i
- 0,6 g 75% roztworu chlorku tributylometyloamoniowego.

Przy ciągłym mieszaniu reakcyjną podgrzewa się do 35°C, po czym do reaktora wprowadza się w 20 minutowych odstępach stały wodorotlenek sodu w trzech porcjach po 20 g (0,5 mola) każda oraz czwartą porcję w postaci solanki oddzielonej z drugiego etapu kondensacji z poprzedniej partii procesu syntezy, zawierającej 26 g wodorotlenku sodu (0,65 mola), w sumie 86 g wodorotlenku sodu (2,15 mola), utrzymując temperaturę w zakresie 35–45°C. Po wdozowaniu ostatniej porcji wodorotlenku sodu, reakcję prowadzi się jeszcze przez 1,5 godziny, a następnie dodaje się 320 g wody w celu rozpuszczenia powstałej soli. Po oddzieleniu solanki, do pozostałej warstwy organicznej wprowadza się

w 10 minutowych odstępach stały wodorotlenek sodu, w dwóch porcjach, po 18 g każda, w sumie 36 g wodorotlenku sodu (0,9 mola), utrzymując temperaturę w zakresie 40–45°C. Po wdozowaniu ostatniej porcji wodorotlenku sodu do mieszaniny reakcyjnej dodaje się warstwę wodną odebraną z destylacji oraz warstwę wodną z etapu przemycania z poprzedniej partii procesu syntezy w celu rozpuszczenia powstałej soli. Po oddzieleniu solanki, warstwę organiczną przemycy się 100 g wody, po czym oddziela się warstwę wodną a roztwór organiczny poddaje się destylacji w temperaturze 135°C pod atmosferycznym, a następnie pod obniżonym ciśnieniem ($p = 25$ mbar). Odebrany destylat rozdziela się na warstwę wodną i organiczną zawierające odpowiednio 6,1% i 95,4% epichlorohydryny. Pozostałość destylacyjną filtruje się, uzyskując 160,5 g diglicydyłowego eteru 1,4-butandiolu o następujących właściwościach:

- | | |
|------------------------------------|-----------------|
| – liczba epoksydowa | 0,795 mol/100 g |
| – lepkość w 25°C | 35 mPa·s |
| – zawartość chloru hydrolizującego | 0,15% |
| – barwa w skali Hazena: | 35. |

Przykład 2

Do szklanego reaktora o pojemności 1 dm³, wyposażonego w płaszcz grzewczy, mieszadło, chłodnicę zwrotną i termoparę wprowadza się:

- 90,1 g 1,4-butandiolu (1 mol),
- 91,8 g warstwy organicznej odebranej z etapu destylacji z poprzedniej partii procesu syntezy diglicydyłowego eteru 1,4-butandiolu, zawierającej 88,6 g epichlorohydryny (0,96 mola) i 1,3 g wody (0,07 mola),
- 281,5 g epichlorohydryny (3,04 mola),
- 3,0 g 75% roztworu chlorku tributyloamoniowego.

Przy ciągłym mieszaninę reakcyjną podgrzewa się do 40°C, po czym do reaktora wprowadza się w 30 minutowych odstępach stały wodorotlenek sodu, w trzech porcjach, po 22 g (0,55 mola) każda oraz czwartą porcję NaOH w postaci solanki oddzielonej z drugiego etapu kondensacji z poprzedniej partii procesu syntezy, zawierającej 20 g NaOH (0,5 mola), w sumie 86 g NaOH (2,15 mola), utrzymując temperaturę w zakresie 45–55°C. Po wdozowaniu ostatniej porcji NaOH, reakcję prowadzi się jeszcze przez 0,5 godziny, a następnie dodaje się 330 g wody w celu rozpuszczenia powstałej soli. Po oddzieleniu solanki, do pozostałej warstwy organicznej wprowadza się w 20 minutowych odstępach stały wodorotlenek sodu, w dwóch porcjach, po 17 g każda, w sumie 34 g NaOH (0,85 mola), utrzymując temperaturę w zakresie 45–50°C. Po wdozowaniu ostatniej porcji NaOH do mieszaniny reakcyjnej dodaje się warstwę wodną odebraną z destylacji oraz warstwę wodną z etapu przemycania z poprzedniej partii procesu syntezy w celu rozpuszczenia powstałej soli. Po oddzieleniu solanki, warstwę organiczną przemycy się 100 g wody, po czym oddziela się warstwę wodną, a roztwór organiczny poddaje się destylacji w temperaturze 135°C pod atmosferycznym, a następnie pod obniżonym ciśnieniem ($p = 25$ mbar). Odebrany destylat rozdziela się na warstwę wodną i organiczną zawierające odpowiednio 6,0% i 95,2% epichlorohydryny. Pozostałość destylacyjną filtruje się, uzyskując 170,7 g diglicydyłowego eteru 1,4-butandiolu o następujących właściwościach:

- | | |
|------------------------------------|-----------------|
| – liczba epoksydowa | 0,815 mol/100 g |
| – lepkość w 25°C | 30 mPa·s |
| – zawartość chloru hydrolizującego | 0,10% |
| – barwa w skali Hazena: | 35. |

Przykład 3

Do szklanego reaktora o pojemności 1 dm³, wyposażonego w płaszcz grzewczy, mieszadło, chłodnicę zwrotną i termoparę wprowadza się:

- 90,1 g 1,4-butandiolu (1 mol),
- 86,9 g warstwy organicznej odebranej z etapu destylacji z poprzedniej partii procesu syntezy diglicydyłowego eteru 1,4-butandiolu, zawierającej 84,3 g epichlorohydryny (0,91 mola) i 1,1 g wody (0,06 mola),
- 193,4 g epichlorohydryny (2,09 mola),
- 1,2 g 75% roztworu chlorku tributyloamoniowego.

Przy ciągłym mieszaninę reakcyjną podgrzewa się do 40°C, po czym do reaktora wprowadza się w 30 minutowych odstępach stały wodorotlenek potasu, w trzech porcjach, po 28,05 g (0,5 mola) każda, oraz czwartą porcję KOH w postaci solanki oddzielonej z drugiego etapu kondensacji z poprzedniej partii procesu syntezy, zawierającej 28,05 g KOH (0,5 mola), w sumie 112,2 g NaOH (2 mole), utrzymując temperaturę w zakresie 45–50°C. Po wdozowaniu ostatniej porcji KOH, reakcję prowadzi się

jeszcze przez 0,5 godziny, a następnie dodaje się 355 g wody w celu rozpuszczenia powstałej soli. Po oddzieleniu solanki, do pozostałej warstwy organicznej wprowadza się w 15 minutowych odstępach stały wodorotlenek potasu, w dwóch porcjach, po 28,05 g każda, w sumie 56,1 g KOH (1 mol), utrzymując temperaturę w zakresie 40–45°C. Po wdozowaniu ostatniej porcji KOH do mieszaniny reakcyjnej dodaje się warstwę wodną odebraną z destylacji oraz warstwę wodną z etapu przemylwania z poprzedniej partii procesu syntezy w celu rozpuszczenia powstałej soli. Po oddzieleniu solanki, warstwę organiczną przemylwa się 100 g wody, po czym oddziela się warstwę wodną, a roztwór organiczny poddaje się destylacji w temperaturze 135°C pod atmosferycznym, a następnie pod obniżonym ciśnieniem ($p = 25$ mbar). Odebrany destylat rozdziela się na warstwę wodną i organiczną zawierające odpowiednio 6,5% i 96,4% epichlorohydryny. Pozostałość destylacyjną filtruje się, uzyskując 178,0 g diglicydyłowego eteru 1,4-butandiolu o następujących właściwościach:

– liczba epoksydowa	0,845 mol/100 g
– lepkość w 25°C	20 mPa·s
– zawartość chloru hydrolizującego	0,05%
– barwa w skali Hazena:	25.

W sposobie według wynalazku jedynym odpadem jest solanka z pierwszego etapu kondensacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania diglicydyłowego eteru 1,4-butandiolu, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w dwóch etapach:
 - w pierwszym etapie kondensacji do 1,4-butandiolu dodaje się od 0,5% do 2,5% IV-rzędowej soli amoniowej w stosunku do ilości stosowanego 1,4-butandiolu, dodaje się warstwę organiczną z destylacji drugiego etapu z poprzedniej partii procesu syntezy diglicydyłowego eteru 1,4-butandiolu, następnie uzupełnia się epichlorohydryną w takiej ilości, aby stosunek mowy 1,4-butandiolu do epichlorohydryny mieścił się w zakresie 1,0 : 2,5–4,0, po czym do mieszaniny wprowadza się stały wodorotlenek sodu i/lub potasu w trzech czterech porcjach po 0,50–0,55 mola oraz czwartą porcję wodorotlenku sodu i/lub potasu w postaci solanki oddzielonej z drugiego etapu kondensacji z poprzedniej partii procesu syntezy, zawierającej od 0,45 do 0,65 mola sodu i/lub potasu w przeliczeniu na 1 mol 1,4-butandiolu, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 35–55°C, w czasie od 1,5 do 3 godzin, po czym do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się wodę, i oddziela się powstałą solankę, a warstwę organiczną kieruje się do drugiego etapu kondensacji,
 - w drugim etapie kondensacji – do warstwy organicznej wprowadza się stały wodorotlenek sodu i/lub potasu w dwóch porcjach po 0,50–0,55 mola w przeliczeniu na 1 mol 1,4-butandiolu, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 40–50°C, w czasie od 0,5 do 1,5 godziny, a następnie dodaje się warstwę wodną odebraną z destylacji oraz warstwę wodną z etapu przemylwania z poprzedniej partii procesu syntezy, oddziela się powstałą solankę, warstwę organiczną przemylwa się czystą wodą, powstałą warstwę wodną oddziela się, a warstwę organiczną poddaje się destylacji, odebrany destylat rozdziela się na warstwę organiczną i wodną, a pozostałość destylacyjną po przefiltrowaniu stanowi produkt końcowy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako IV-rzędową sól amoniową stosuje się chlorek tributylometyloamoniowy.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że porcje wodorotlenku sodu i/lub potasu wprowadza się do środowiska reakcji co 20–30 minut w pierwszym etapie kondensacji i co 10–20 minut w drugim etapie kondensacji.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po wprowadzeniu czwartej porcji wodorotlenku sodu i/lub potasu w pierwszym etapie kondensacji, reakcję prowadzi się jeszcze przez 30–90 minut.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po wprowadzeniu drugiej porcji wodorotlenku sodu i/lub potasu w drugim etapie kondensacji, reakcję prowadzi się jeszcze przez 20–70 minut.