



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218835
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 31/34
//C 03 L 63/00

(22) Přihlášeno 10 01 80

(21) (PV 221-80)

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 04 85

(75)

Autor vynálezu

KOMENDA JOSEF RNDr. CSc., KLÁSEK ANTONÍN ing. doc. CSc.,
SVOBODA PAVEL ing., GOTTWALDOV

(54) Způsob přípravy komplexů trojmocného chromu s organickými kyselinami

1

2

Vynález se týká způsobu přípravy komplexů trojmocného chromu s organickými kyselinami, rozpustných v nepolárních rozpouštědlech. Tyto komplexy jsou určeny především pro katalysu reakce karboxylových kyselin s epoxidy. Podstata způsobu přípravy spočívá v tom, že se při teplotě 100—250 °C taví v molárním poměru 1 : 2 až 1 : 5 chlorid chromitý s organickou kyselinou, která má v molekule 3—30 uhlíkových atomů, nebo se směsí takových organických kyselin. Tavení probíhá tak dlouho, dokud uniká voda a chlorovodík. Po skončení reakce se tavenina ochladí a produkt se izoluje buď přímo ve formě pasty, nebo se dále zpracovává na prášek, případně rozpouští ve vysokomolekulárním rozpouštědle nebo změkčovadle na roztok. Měli být získán roztok komplexu, je výhodné přidat do reakční směsi výševroucí rozpouštědlo o teplotě varu 200—350 °C již před vlastním tavením.

Vynález se týká způsobu přípravy komplexů trojmocného chromu s organickými kyselinami, rozpustných v nepolárních rozpouštědlech. Tyto komplexy jsou určeny především pro katalysu reakce karboxylových kyselin s epoxidy.

Reakce mezi epoxidy a organickými kyselinami poskytuje jako produkt beta-hydroxyestery.

Tato reakce je průmyslově důležitá zejména u dvou nebo vícefunkčních epoxidů a dvou nebo vícefunkčních organických kyselin, poněvadž vznikají beta-hydroxyestery s dlouhým řetězcem, použitelné jako lakařské suroviny nebo lici pryskyřice za použití dvou nebo vícefunkčních organických kyselin s počtem 2–12 atomů uhlíku, případně jako kaučukovité materiály za použití dvou nebo vícefunkčních organických kyselin polyolefinického charakteru s počtem 10–1000 atomů uhlíku, např. tzv. karboxylem konečných tekutých kaučuků.

Bez přítomnosti katalyzátoru je reakce velmi pomalá a není průmyslově využitelná. Jako katalyzátory uvedené reakce jsou známy terciární aminy, fosfiny, stibiny a vizmutiny, kvartérní amoniové a fosfoniové soli a hydroxidy, thialkoholy a thioethery, ane-xy, fluorid boritý a jeho adukty s ethery a aminy. Z látek na bázi chromu se používají různá chromitá mýdla s alifatickými nebo naftenickými kyselinami a mono i vícejaderné komplexy trojmocného chromu se substituovanými salicylovými kyselinami.

Chromitá mýdla, připravovaná klasickým způsobem srážením rozpustných chromitých solí rozpustnými solemi organických kyselin, jsou velmi málo rozpustné nebo nerozpustné ve směsi organických kyselin s epoxidy a vyznačující se velmi nízkou katalytickou aktivitou. Výhodnější je použití chromitých komplexů na bázi substituované kyseliny salicylové, které nezpůsobují např. homopolymeraci epoxidu jako terciární aminy a jsou katalyticky velmi účinné; jejich příprava je však relativně drahá a náročná a při reakci vykazují určitou indukční periodu.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy komplexů trojmocného chromu s organickými kyselinami podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se při teplotě 100–250 °C taví v molárním poměru 1 : 2 až 1 : 5 chlorid chromitý s organickou kyselinou, která má v molekule 3–30 uhlíkových atomů, nebo se směsí takových organických kyselin.

Tavení probíhá tak dlouho, dokud uniká voda a chlorovodík. Po skončení reakce se tavenina ochladí a produkt se izoluje buď přímo ve formě pasty, nebo se dále zpracovává na prášek, případně rozpouští ve vysokomolekulárním organickém rozpouštědle nebo změkčovadle na roztok. V posledním případě — izolace reakčního produktu ve formě roztoku — je výhodné přidat výševroucí rozpouštědlo, s teplotou varu

200–350 °C, do reakční směsi již před započetím tavení. Roztok komplexu je pak k dispozici bezprostředně po skončení reakce.

Z organických kyselin s počtem 3–30 uhlíkových atomů v molekule jsou k použití při způsobu přípravy podle vynálezu vhodné především kyselina máselná, isomáselná, propionová, valerová, isovalerová, pivalová, kapronová, kaprylová, pelargonová, kaprinová, undecylová, laurová, myristová, enanthová, palmitová, stearová, arachová, cyklohexankarboxylová, akrylová, methakrylová, krotonová, elaidová, olejová, sorbová, linolová, fenylloctová, naftylloctová, benzoo-ová, toluylová, salicylová, diisopropylsalicylová, dimethylsalicylová, diethylsalicylová, methylethylsalicylová, skořicová, hydroskořicová, mesitylenová, trifenylloctová, naftoo-ová, anthracenkarboxylová aj. a to v molárním poměru chlorid chromitý — organická kyselina 1 : 2 až 1 : 5. Může též být použito několik kyselin v libovolném vzájemném poměru.

Jako výševroucí rozpouštědla jsou použita — oktan, isooktan, benzin, petrolej, nonan, dekan, undekan, dodekan, toluen, ethylbenzen, xylen, kumen, pseudokumen, mesitylen, indan, difenylmethan, chlorbenzen, dichlorbenzen, nitrobenzen, trifenylfosfát, tributylfosfát, trikresylfosfát, amisol, dimethylsukcinát, diethylsukcinát, dibutylsukcinát, diethylloxalát, dimethyladipát, dioktyladipát, diethyladipát, dibutyladipát, dimethylftalát, diethylftalát, dibutylftalát, dioktylftalát aj., případně směsí jmenovaných rozpouštědel.

Testování katalytické aktivity produktu bylo prováděno stanovením doby potřebné ke snížení původní koncentrace kyseliny kapronové (1 M) na polovinu ($t_{1/2}$) při její reakci s fenylglycidyletherem (1 M) v roztoku toluenu za přítomnosti 1,5 % hmotnostních testovaného katalyzátoru při 70 stupních Celsia. Úbytek kyseliny kapronové v závislosti na čase byl sledován titrací alikvotního podílu reakční směsi 0,1 M roztokem hydroxidu draselného v ethanolu na fenolfthalein jako indikátor. Poločasy modelové reakce za použití katalyzátoru podle vynálezu byly srovnatelné nebo v řadě případů nižší než poločasy modelové reakce za použití komplexů kyseliny diisopropylsalicylové. Katalyzátory připravené podle vynálezu také nevykazovaly indukční periodu, případně vykazovaly indukční periodu kratší než chromité komplexy diisopropylsalicylové kyseliny.

Komplexy připravené podle vynálezu jsou také dlouhodobě stabilní, pouze komplexy kyseliny palmitové a stearové se časem měnily na méně aktivní formu, špatně rozpustnou v nepolárních organických rozpouštědlech, což je způsobeno pravděpodobně přechodem komplexu na formu chromitého mýdla. Účinné katalyzátory vznikají také směsí různých organických kyselin s chlo-

ridem chromitým při teplotách v rozmezí 100–250 °C, což umožňuje využít pro jejich přípravu levné průmyslové směsi kyselin. Při některých aplikacích může být výhodnější tekutá forma katalyzátoru, která se získá buď rozpouštěním pevného produktu v organickém rozpouštědle, nebo prováděním reakce za přítomnosti výševroucího organického rozpouštědla nebo změkčovadla. Nejaktivnější katalyzátory vznikaly při molárním poměru chlorid chromitý — organická kyselina 1 : 3, porušení tohoto poměru v obou směrech vedlo ke snížení katalytické aktivity. Stanovením molekulové hmotnosti produktů parní osmo-

metrií bylo prokázáno, že se tvoří vícejaderné komplexy.

Příklad 1

Směs 26,6 g (0,1 mol) hexahydrátu chloridu chromitého a 0,3 mol organické kyseliny byla tavena v porcelánové misce tak dlouho, dokud unikla voda a chlorovodík. Pak bylo tavení prodlouženo ještě o 30 minut a po vychlazení reakční směsi byl získán voskovitý produkt nebo pevná zelená tavenina, která byla rozdrovena na šedo-zelený prášek. Individuální podmínky tavení a katalytickou aktivitu produktů uvádí následující tabulka:

kyselina	celková doba tavení (h)	teplota tavení (°C)	katalyt. aktivita $t_{1/2}$ (min)
másečná	1,5	160	14
isomásečná	1,5	160	13
kapronová	2	180	9
kaprylová	2	160	13
kaprinová	2	180	27
laurová	2	160	33
palmitová	3	180	75
stearová	2	180	28
olejová	3	180	250
naftyloctová	3	180	24
diisopropylsalicylová	3	120	32

Příklad 2

Směs 26,6 g 0,1 mol hexahydrátu chloridu chromitého se směsí kyselin A, B, C byla tavena v porcelánové misce při 160 °C do-

kud unikala voda a chlorovodík cca 30–60 min a pak ještě tavení pokračovalo 60 min. Po vychlazení byl produkt rozdrocen na šedo-zelený prášek, jehož katalytická aktivita je uvedena v následující tabulce:

A	kyselina (mol) B	C	katalytická aktivita $t_{1/2}$ (min)
naftyloctová (0,1)	kaprinová (0,2)		22
kaprylová (0,15)	laurová (0,15)		23
másečná (0,1)	kapronová (0,1)	kaprylová (0,1)	12

Příklad 3

Směs 26,6 g (0,1 mol) hexahydrátu chloridu chromitého, 34,8 g (0,3 mol) kyseliny kapronové a 40 g dioktylfthalátu byla zahřívána na teplotu 160 °C dokud unikl chlorovodík (30 min). Pak zahřívána ještě 1 h při uvedené teplotě a po vychlazení získán tmavě zelený viskózní roztok, který při stanovení katalytické aktivity v modelové reakci vykazoval $T_{1/2} = 16$ min.

Chromitých komplexů připravených podle vynálezu lze použít pro katalytu reakce mezi organickými kyselinami a epoxidy všech typů, tj. monofunkčních i polyfunkčních, případně obsahujících i jiné funkční skupiny a připravit tak jak nízkomolekulární beta-hydroxyestery, tak vysokomolekulární látky použité jako laky na bázi epoxidů, epoxidové lepicí pryskyřice nebo elastomery. Re-

akce probíhá špatně nebo vůbec neprobíhá v polárním prostředí a proto se musí provádět buď bez rozpouštědla, nebo za použití nepolárních organických rozpouštědel.

Kromě hlavního použití ke katalyze reakce mezi epoxidy a organickými kyselinami lze komplexy trojmocného chromu s organickými kyselinami, připravené způsobem podle vynálezu, využít též pro zvýšení vodivosti nepolárních rozpouštědel používaných pro přípravu rozličných roztoků, jako např. roztoků polymerů aplikovaných převážně jako lepidla. Zvýšení vodivosti zde zabraňuje vytváření náboje statické elektřiny a možným výbojům v průběhu jednotlivých fází technologického procesu přípravy — např. při míchání, hnětení apod. Tím se snižuje nebezpečí požáru v těchto provozech.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy komplexů trojmocného chromu s organickými kyselinami, rozpustných v nepolárních organických rozpouštědlech, zejména pro katalysu reakce karboxylových kyselin s epoxidy, vyznačený tím, že se při teplotě 100—250 °C taví v molárním poměru 1 : 2 až 1 : 5 chlorid chromitý s organickou kyselinou o počtu atomů uhlíku v molekule 3—30 nebo se směsí takových organických kyselin tak dlouho, do-

kud uniká voda a chlorovodík, načež se tavenina ochladí a produkt reakce se izoluje ve formě pasty, prášku nebo roztoku.

2. Způsob přípravy podle bodu 1, vyznačený tím, že se do reakční směsi před započatím tavení přidá rozpouštědlo o teplotě varu 200—350 °C a reakční produkt se pak získá bezprostředně po skončení reakce a ochlazení ve formě svého roztoku v tomto rozpouštědle.