RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **241883**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **436343**

(22) Data zgłoszenia: **15.12.2020**

(51) Int.Cl.
C07D 307/77 (2006.01)
C09D 167/00 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01)
C08G 63/78 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania diestru kwasu maleopimarowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.06.2022 BUP 25/22

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
19.12.2022 WUP 51/22

(73) Uprawniony z patentu:
ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE, Szczecin, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
SZYMON KUGLER, Szczecin, PL
PAULA OSSOWICZ, Szczecin, PL
JOANNA KLEBEKO, Szczecin, PL
KORNELIA MALARCZYK-MATUSIAK, Szczecin, PL
EWA WIERZBICKA, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Monika Wielecka

PL 241883 B1

Opis wynalazku

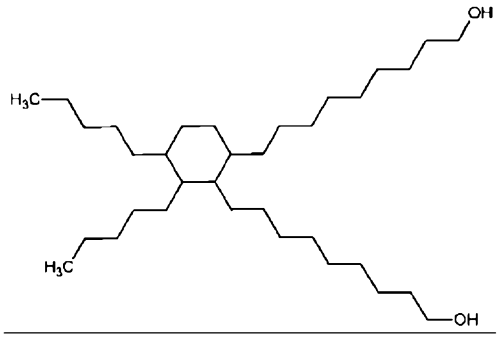
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania diestru kwasu maleopimarowego, który może być stosowany jako utwardzacz żywic epoksydowych.

Znanym z literatury przykładem kalafonio-pochodnego dibezwodnika połączonego diolem, jest dioligokaprolakton kwasu maleopimarowego [H. Wang, X. Liu, B. Liu, J. Zhang, M. Xian, Synthesis of rosin-based flexible anhydride-type curing agents and properties of the cured epoxy, Polym. Int. 58 (2009) 1435–1441. https://doi.org/10.1002/pi.2680]. Reakcję otrzymywania dioligokaprolaktonu kwasu maleopimarowego prowadzi się przy stosunku molowym kwasu abietynowego do polikaprolaktonu 2:1, prowadząc estryfikację przez 5 h przy użyciu tlenku cynku lub kwasu p-toluenosulfonowego w temperaturze 230–240°C, następnie dodaje się bezwodnik maleinowy i reakcję prowadzi w obecności kwasu ortofosforowego(V) w temperaturze 180–190°C. Ponadto z publikacji Liu i współpracowników znane są utwardzacze na bazie kalafonii zawierające grupy imidowe – połączenie kwasu maleopimarowego z kwasem p-aminobenzoesowym i kwasu abietynowego i 1,1'-(metylenodi-4,1-fenyleno)bismaleimidem [X. Liu, W. Xin, J. Zhang, Rosin-derived imide-diacids as epoxy curing agents for enhanced performance, Bioresource Technol. 101 (2010) 2520–2524. https://doi.org./10.1016/j.biortech.2009.11.028] oraz z publikacji Mustata i Tudorachi połączenie kwasu maleopimarowego z karboksyfenylomaleimidem [F.R. Mustata, N. Tudorachi, Epoxy resins cross-linked with rosin adduct derivatives. Cross-linking and thermal behaviors, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 12414–12422. https://doi.org/10.1021/iel01746v]. Ponadto z opisów wynalazków US4643848A, CN103254161B, KR20110049466A znane są związki, w których obie cząsteczki kwasu maleopimarowego są połączone związkiem małocząsteczkowym zawierającym atomy azotu.

Problemem technicznym jest to, że stosowane komercyjnie bezwodnikowe utwardzacze żywic epoksydowych, pomimo tego, że wykazują optymalne właściwości sieciujące, są toksyczne, rakotwórcze i niebezpieczne dla człowieka, a ponadto otrzymywane są z nieodnawialnych surowców petrochemicznych przyczyniając się do ich nadmiernej eksploatacji oraz zmian klimatycznych na Ziemi. W przypadku epoksydowych farb proszkowych najlepszym utwardzaczem jest izocyjanuran triglicydylowy, który ze względu na toksyczność jest wycofywany z użycia. Zastępuje się go hydroksyamidami lub związkami z podstawnikami metylowymi, co wiąże się jednak z uwalnianiem produktów ubocznych procesu sieciowania (skutkuje to często wadami powłok z FP). Proponowane rozwiązanie pozwoli na otrzymanie utwardzaczy na bazie surowców naturalnych – kalafonii. Ze względu na ten fakt związki te będą bezpieczne dla człowieka. Ponadto należy wyraźnie podkreślić, że farby/powłoki epoksydowe utwardzane bezwodnikami, w ramach niniejszego rozwiązania, wykazują istotne zalety w porównaniu do powłok sieciowanych kwasami karboksylowymi; tj. większą reaktywność, niski egzotermiczny efekt cieplny, brak ubocznych produktów sieciowania, mały skurcz objętościowy i niewrażliwość na zmieszanie komponentów w niewłaściwych (niestechiometrycznych) stosunkach oraz doskonałą jakość wymalowań dzięki strukturze chemicznej opartej o sztywne segmenty kalafonii, połączone giętkimi łańcuchami dioli o różnych długościach, pozwalających na dodatkową relaksację naprężeń podczas utwardzania.

Sposób wytwarzania diestru kwasu maleopimarowego, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że w aparacie Deana-Starka prowadzi się estryfikację kwasu abietynowego diolem w obecności kwasu jako katalizatora. Następnie prowadzi się maleinizację powstałego diestru kwasu abietynowego bezwodnikiem. Obie reakcje prowadzi się w temperaturze od 150°C do 200°C, w czasie od 4 godzin do 24 godzin i w środowisku gazu obojętnego. Na 1 mol diolu stosuje się 2 mole kwasu abietynowego i od 2 do 4 moli bezwodnika maleinowego.

Jako diol stosuje się butano-1,4-diol, dekano-1,10-diol lub dimeryzowany diol np. Pripol 2033 o równoważniku heksylowym 278 o wzorze:



Jako gaz obojętny stosuje się azot lub argon.

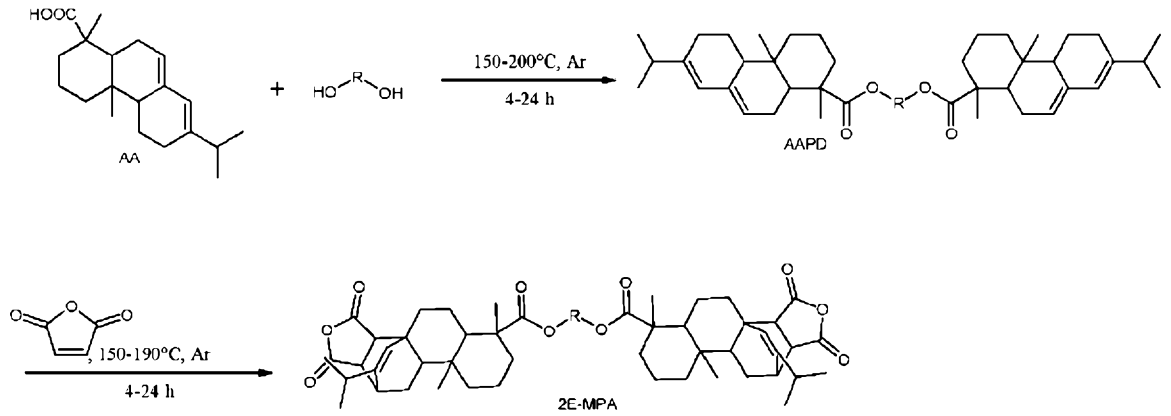
Jako katalizator stosuje się kwas p-toluenosulfonowy lub kwas ortofosforowy(V) w ilości od 1 do 10% wag. w stosunku do użytego kwasu abietynowego.

Po zakończeniu reakcji produkt suszy się (w celu usunięcia pozostałości wody) w temperaturze 50–90°C pod obniżonym ciśnieniem przez czas od 12 do 48 godzin otrzymując diester kwasu maleopimarowego.

Według wynalazku wytwarza się diestry kwasu maleopimarowego przy użyciu różnych dioli. Sposób otrzymywania diestrów kwasu maleopimarowego według wynalazku nie wymaga oczyszczania produktu oraz nie wymaga użycia rozpuszczalników.

Rozwiązanie jest przedstawione bliżej w poniższych przykładach wykonania.

Proces otrzymywania diestrów kwasu maleopimarowego według wynalazku przebiega zgodnie z równaniem reakcji:



R: -(CH2)4-, -(CH2)10-, -(CH2)8-CH((CH2)7CH3)-CH((CH2)7CH3)-(CH2)9-

Przykład 1

Do szklanego reaktora o pojemności 100 ml wprowadza się 20,00 g (0,066 mol) kwasu abietynowego (AA) i 2,97 g (0,033 mol) butan-1,4-diolu. Następnie dodaje się 0,20 g (1,16 mmol) kwasu p-toluenosulfonowego (p-TSA). Reakcję prowadzi się przez 5 godzin w temperaturze 200°C w atmosferze azotu przy ciągłym mieszaniu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się 6,47 g (0,066 mol) bezwodnika maleinowego (BM). Reakcję prowadzi się przez 5 godzin w temperaturze 180°C w atmosferze azotu przy ciągłym mieszaniu. Następnie otrzymany produkt suszy się w suszarce próżniowej (60°C, 10 mbar) przez 24 godziny. Wydajność dimaleopimaranianu butylu wynosi 85%.

Widma ^{1}H NMR i ^{13}C NMR, FT-IR potwierdzają strukturę dimaleopimaranianu butylu.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ w ppm: 0.88-0.92 (9H, 0.90 (d, *J* = 6.8 Hz), 0.88 (s), 0.90 (d, *J* = 6.8 Hz)), 0.93 (3H, s), 1.24 (3H, s), 1.28 (3H, s), 1.32-2.05 (31H, 1.58 (ddd, *J* = 12.9, 10.0, 3.5 Hz), 1.55 (dddd, *J* = 13.3, 10.1, 8.1, 3.5 Hz), 1.42 (dddd, *J* = 13.4, 10.2, 9.9, 3.1 Hz), 1.71 (dtdd, *J* = 14.2, 3.5, 2.5, 2.3 Hz), 1.87 (dtdd, *J* = 14.2, 10.0, 3.6, 3.6 Hz), 1.94 (dddd, *J* = 13.4, 3.1, 2.6, 1.8 Hz), 1.46 (ddddd, *J* = 13.2, 10.3, 10.1, 3.4, 2.8 Hz), 1.70 (dddt, *J* = 13.2, 3.3, 3.0, 2.5 Hz), 1.51 (ddd, *J* = 13.0, 7.6, 1.8 Hz), 1.62 (ddd, *J* = 13.0, 6.8, 4.2 Hz), 1.68 (ddd, *J* = 13.2, 3.0, 2.8 Hz), 1.42 (ddd, *J* = 13.2, 10.3, 2.5 Hz), 1.61 (d, *J* = 8.1 Hz), 1.66 (ddd, *J* = 14.0, 10.2, 3.1 Hz), 1.90 (ddd, *J* = 14.0, 3.1, 2.6 Hz), 1.60 (ddd, *J* = 8.1, 4.7, 2.1 Hz), 1.49 (septd, *J* = 6.8, 4.7 Hz), 1.81 (ddd, *J* = 13.6, 10.1, 3.7 Hz), 1.77 (ddd, *J* = 13.6, 3.5, 2.1 Hz), 1.50 (dd, *J* = 7.6, 6.8 Hz), 2.02 (dd, *J* = 8.1, 1.4 Hz), 1.73, (dd, *J* = 9.9, 1.8 Hz), 1.88 (tt, *J* = 7.4, 7.1 Hz), 1.88 (tt, *J* = 7.4, 7.1 Hz), 1.88 (tt, *J* = 7.4, 7.1 Hz), 1.88 (tt, *J* = 7.4, 7.1 Hz), 1.76 (ddd, *J* = 12.9, 3.6, 2.5 Hz), 1.67 (ddd, *J* = 12.9, 10.0, 3.5 Hz), 1.74, (ddd, *J* = 12.9, 3.4, 2.5 Hz), 1.70 (ddd, *J* = 12.9, 10.1, 3.3 Hz), 1.70 (ddd, *J* = 12.9, 3.6, 2.3 Hz)), 1.73 (1H, dddd, *J* = 13.3, 3.7, 2.1, 1.4 Hz), 2.77-2.93 (5H, 2.81 (dddd, *J* = 4.2, 3.6, 2.2, 1.8 Hz), 2.81 (dd, *J* = 8.0, 3.6 Hz), 2.81 (dd, *J* = 8.0, 3.3 Hz), 2.87 (d, *J* = 8.0 Hz), 2.91 (d, *J* = 8.0 Hz)), 3.05 (1H, ddd, *J* = 3.3, 2.1, 1.9 Hz), 4.19-4.27 (4H, 4.23 (t, *J* = 7.1 Hz), 4.23 (t, *J* = 7.1 Hz), 4.23 (t, *J* = 7.1 Hz), 4.23 (t, *J* = 7.1 Hz)), 5.95 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz), 6.05 (1H, d, *J* = 8.2 Hz), 6.08-6.14 (2H, 6.10 (d, *J* = 7.9 Hz), 6.11 (dd, *J* = 7.9, 1.9 Hz)).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ w ppm: 15.86, 17.16, 19.01, 19.15, 20.23, 23.20, 24.02, 29.24, 29.40, 32.19, 35.42, 36.89, 37.45, 37.62, 38.55, 39.21, 39.47, 40.02, 40.68, 40.95, 42.37, 43.60, 44.73, 49.55, 55.60, 55.95, 57.21, 65.28, 134.61, 145.45, 172.73, 173.47, 176.14.

FT-IR: ν (ATR): 669, 823, 854, 905, 921, 946, 1035, 1081, 1106, 1127, 1176, 1240, 1385, 1456, 1693, 1721, 1777, 2859, 2928 cm^{-1};

Temperatura rozkładu T_{onset} = 266,4°C, temperatura najszybszego rozkładu T_{MDT} = 319,4°C (szybkość rozkładu 6,55%/min).

Przykład 2

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml umieszcza się 20,30 g (0,0671 mola) kwasu abietynowego i 3,02 g (0,0336 mola) butano-1,4-diolu. Następnie wprowadza się do kolby 0,23 g (1,34 mmol) kwasu p-toluenosulfonowego. Reakcję prowadzi się przez 24 godziny w temperaturze 180°C w aparacie Deana-Starka w atmosferze argonu, po czym do mieszaniny dodaje 7,89 g (0,080 mol) bezwodnika maleinowego i miesza przez kolejne 24 h w temperaturze 160°C. Produkt suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 24 godziny. **Dimaleopimaranian butylu** otrzymuje się z wydajnością 89%.

Przykład 3

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło umieszcza się 12,80 g (0,042 mola) kwasu abietynowego, 1,90 g butan-1,4-diolu i 0,20 g kwasu p-toluenosulfonowego. Reakcję prowadzi się przez 12 godzin w aparacie Deana-Starka w temperaturze 170°C w atmosferze argonu, po czym do mieszaniny dodaje 4,52 g (0,046 mol) bezwodnika maleinowego i miesza w atmosferze argonu przez kolejne 12 godzin w temperaturze 160°C. Otrzymany produkt suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C przez 24 godziny. **Dimaleopimaranian butylu** otrzymuje się z wydajnością 86%.

Przykład 4

W naczyniu reakcyjnym o pojemności 250 ml umieszcza się 56,23 g (0,186 mol) kwasu abietynowego, 0,57 g kwasu p-toluenosulfonowego i 8,38 g (0,093 mol) butan-1,4-diolu. Reakcję prowadzi się w aparacie Deana-Starka przez 24 godziny w temperaturze 170°C w atmosferze argonu, a następnie dodaje 36,48 g (0,372 mol) bezwodnika maleinowego i ochładza do temperatury 150°C i miesza przez 12 godzin w atmosferze argonu. Produkt suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 80°C przez 48 godzin. **Dimaleopimaranian butylu** otrzymuje się z wydajnością 88%.

Przykład 5

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło umieszcza się 20,0 g (0,066 mola) kwasu abietynowego i 0,2 g (1,16 mmol) kwasu p-toluenosulfonowego. Następnie wprowadza się do kolby 5,76 g (0,033 mol) dekan-1,10-diolu. Reakcję prowadzi się przez 12 godzin w temperaturze 190°C w aparacie Deana-Starka w atmosferze azotu, po czym dodaje 6,47 g (0,066 mol) bezwodnika maleinowego i kontynuuje mieszanie przez kolejne 5 h w temperaturze 190°C. Produkt suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C przez 24 godziny. **Dimaleopimaranian dodecylu** otrzymuje się z wydajnością 95%.

Widma ^{1}H NMR i ^{13}C NMR, FT-IR potwierdzają strukturę dimaleopimaranianu dodecylu.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ w ppm: 0.89 (3H, s), 0.92-0.96 (9H, 0.93 (s), 0.94 (d, *J* = 6.8 Hz), 0.94 (d, *J* = 6.8 Hz)), 1.16-1.97 (48H, 1.28 (tt, *J* = 7.0, 6.6 Hz), 1.28 (s), 1.24 (s), 1.38 (tt, *J* = 7.4, 7.0 Hz), 1.50 (dtt, *J* = 13.2, 10.1, 3.4 Hz), 1.66 (dddd, *J* = 14.1, 10.3, 9.9, 2.8 Hz), 1.56 (dddd, *J* = 13.3, 9.0, 8.6, 5.7 Hz), 1.60 (ddt, *J* = 13.3, 5.8, 1.4 Hz), 1.70 (ddddd, *J* = 13.4, 3.5, 2.9, 2.7, 2.4 Hz), 1.83 (ddddd, *J* = 13.4, 10.3, 10.1, 3.5, 2.9 Hz), 1.63 (dddt, *J* = 13.2, 3.3, 3.1, 2.5 Hz), 1.79 (ddd, *J* = 14.5, 8.0, 3.2 Hz), 1.91 (ddd, *J* = 14.5, 5.0, 2.5 Hz), 1.61 (ddd, *J* = 13.2, 3.4, 2.5 Hz), 1.55 (ddd, *J* = 13.2, 10.2, 3.1 Hz), 1.56 (d, *J* = 5.0 Hz), 1.87 (ddd, *J* = 13.6, 8.6, 5.8 Hz), 1.69 (ddd, *J* = 13.6, 5.7, 1.4 Hz), 1.49 (septd, *J* = 6.8, 2.6 Hz), 1.38 (tt, *J* = 7.4, 7.0 Hz), 1.38 (tt, *J* = 7.4, 7.0 Hz), 1.38 (tt, *J* = 7.4, 7.0 Hz), 1.23 (tt, *J* = 7.0, 6.6 Hz), 1.23 (tt, *J* = 7.0, 6.6 Hz), 1.23 (tt, *J* = 7.0, 6.6 Hz), 1.23 (tt, *J* = 7.0, 6.6 Hz), 1.71 (ddd, *J* = 14.0, 10.3, 2.7 Hz), 1.85 (ddd, *J* = 14.0, 2.9, 2.8 Hz), 1.79 (dd, *J* = 8.0, 5.0 Hz), 1.78 (dd, *J* = 9.9, 1.9 Hz), 1.90 (dd, *J* = 9.0, 1.4 Hz), 1.73 (tt, *J* = 7.4, 7.1 Hz), 1.73 (tt, *J* = 7.4, 7.1 Hz), 1.73 (tt, *J* = 7.4, 7.1 Hz), 1.73 (tt, *J* = 7.4, 7.1 Hz), 1.78 (dt, *J* = 13.2, 2.9 Hz), 1.60 (ddd, *J* = 13.2, 10.3, 2.7 Hz), 1.76 (ddd, *J* = 12.9, 3.5, 2.4 Hz), 1.54 (ddd, *J* = 12.9, 10.1, 3.5 Hz), 1.58 (ddd, *J* = 12.9, 3.4, 2.5 Hz), 1.77 (ddd, *J* = 12.9, 10.1, 3.3 Hz), 1.28 (tt, *J* = 7.0, 6.6 Hz), 1.28 (tt, *J* = 7.0, 6.6 Hz), 1.28 (tt, *J* = 7.0, 6.6 Hz)), 1.97-2.09 (2H, 2.03 (ddd, *J* = 5.0, 2.6, 2.5 Hz), 2.03 (dddd, *J* = 14.1, 2.9, 2.7,

1.9 Hz)), 2.85 (1H, dt, *J* = 3.8, 2.5 Hz), 2.93-3.03 (2H, 2.96 (dddd, *J* = 3.2, 2.7, 2.5, 1.6 Hz), 3.00 (dd, *J* = 8.0, 2.7 Hz)), 3.06 (1H, dd, *J* = 7.8, 2.5 Hz), 3.15-3.23 (2H, 3.18 (d, *J* = 7.8 Hz), 3.21 (d, *J* = 8.0 Hz)), 4.18-4.26 (4H, 4.22 (t, *J* = 7.1 Hz), 4.22 (t, *J* = 7.1 Hz), 4.22 (t, *J* = 7.1 Hz), 4.22 (t, *J* = 7.1 Hz)), 6.05-6.22 (4H, 6.08 (d, *J* = 7.8 Hz), 6.12 (d, *J* = 7.0 Hz), 6.17 (dd, *J* = 7.0, 1.6 Hz), 6.19 (dd, *J* = 7.8, 3.8 Hz)).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ w ppm: 15.86, 17.16, 19.01, 19.15, 20.23, 24.02, 26.17, 28.47, 28.96, 29.37, 29.39, 32.19, 35.42, 36.89, 37.45, 37.62, 38.55, 39.47, 39.21, 40.02, 40.68, 40.95, 42.37, 43.61, 44.73, 49.55, 55.60, 55.95, 57.21, 65.28, 134.61, 145.45, 172.73, 173.47, 176.14.

FT-IR: ν (ATR): 819, 882, 970, 1020, 1059, 1105, 1177, 1259, 1363, 1385, 1462, 1693, 1718, 2851, 2924 cm^{-1};

Temperatura rozkładu T_{onset} = 291,7°C, temperatura najszybszego rozkładu T_{MDT} = 407,7°C (szybkość rozkładu 4,41%/min).

Przykład 6

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 cm^3 umieszcza się 103,11 g (0,341 mola) kwasu abietynowego oraz 29,71 g (0,171 mola) dekan-1,10-diolu. Intensywnie mieszając dodaje się 1,06 g (6,16 mmol) kwasu p-toluenosulfonowego. Reakcję prowadzi się przez 4 godziny w temperaturze 180°C w aparacie Deana-Starka w atmosferze argonu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje 33,43 g (0,341 mol) bezwodnika maleinowego i miesza przez kolejne 4 godziny w temperaturze 180°C. Po zakończeniu reakcji produkt suszy się w temperaturze 60°C pod zmniejszonym ciśnieniem przez 24 godziny. **Dimaleopimaranian dodecylu** otrzymuje się z wydajnością 85%.

Przykład 7

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm^3, zaopatrzonej w dipol magnetyczny wprowadza się 32,11 g (0,106 mola) kwasu abietynowego i 9,24 g (0,053 mol) dekan-1,10-diolu. Następnie dodaje się 0,32 g (1,86 mmol) kwasu p-toluenosulfonowego. Reakcję prowadzi się 5 godzin w temperaturze 170°C w aparacie Deana-Starka w obecności argonu, po czym dodaje 15,59 g (0,159 mol) bezwodnika maleinowego i miesza przez kolejne 5 godzin w temperaturze 170°C. Produkt suszy się w temperaturze 50°C pod ciśnieniem 4 hPa przez 24 godziny. **Dimaleopimaranian dodecylu** otrzymuje się z wydajnością 87%.

Przykład 8

W szklanym reaktorze, zaopatrzonym w mieszadło umieszcza się 35,12 g (0,116 mol) kwasu abietynowego oraz 10,11 g (0,058 mol) dekan-1,10-diolu. Następnie mieszaninę dokładnie przepłukuje argonem i wprowadza się 0,35 g (3,57 mmol) kwasu ortofosforowego(V). Reakcję estryfikacji prowadzi się przez 12 godzin w temperaturze 160°C w aparacie Deana-Starka. Następnie dodaje się 19,91 g (0,203 mol) bezwodnika maleinowego i miesza przez 12 godzin w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze 160°C. Po zakończonej reakcji produkt suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C przez 24 godziny. **Dimaleopimaranian dodecylu** otrzymuje się z wydajnością 85%.

Przykład 9

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm^3, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszcza się 28,64 g (0,095 mol) kwasu abietynowego, oraz 8,37 g (0,048 mol) dekan-1,10-diolu. Intensywnie mieszając dodaje się 2,86 g (0,017 mol) kwasu p-toluenosulfonowego. Na kolbie instaluje się aparat Deana-Starka i reakcję prowadzi się przez 24 godziny w temperaturze 150°C w atmosferze argonu, intensywnie mieszając na mieszadle magnetycznym. Następnie do mieszaniny dodaje 18,83 g (0,192 mol) bezwodnika maleinowego. Reakcję prowadzi się przez 24 godziny w temperaturze 150°C w atmosferze argonu. Powstały produkt suszy się w temperaturze 60°C pod zmniejszonym ciśnieniem przez 24 godziny. **Dimaleopimaranian dodecylu** otrzymuje się z wydajnością 86%.

Przykład 10

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło umieszcza się 37,14 g (0,123 mola) kwasu abietynowego i 31,29 g (0,062 mol) Pripol 2033. Następnie wprowadza się do kolby 0,83 g (8,32 mmol) kwasu ortofosforowego(V), jako katalizatora. Reakcję prowadzi się przez 24 godziny w temperaturze 180°C w aparacie Deana-Starka w atmosferze argonu, po czym dodaje 12,06 g (0,123 mol) bezwodnika maleinowego i miesza w temperaturze 170°C przez kolejne 24 godziny. Produkt suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C przez 24 godziny. **Dimaleopimaranian pripolu** otrzymuje się z wydajnością 79%.

Widma ^{1}H NMR i ^{13}C NMR, FT-IR potwierdzają strukturę dimaleopimaranianu pripolu.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ w ppm: 0.83-0.91 (9H, 0.88 (s), 0.87 (t, *J* = 6.9 Hz), 0.87 (t, *J* = 6.5 Hz)), 1.15-2.20 (93H, 1.23 (quint, *J* = 6.5 Hz), 1.25 (ttd, *J* = 10.3, 5.2, 2.8 Hz), 1.43 (dtd, *J* = 13.2, 10.3, 2.8 Hz), 1.56 (dq, *J* = 13.2, 2.8 Hz), 1.54 (dtd, *J* = 13.0, 10.3, 2.8 Hz), 1.73 (dddd, *J* = 13.2, 10.3, 9.9, 2.8 Hz), 1.82 (ddddd, *J* = 11.5, 3.5, 2.9, 2.6, 2.4 Hz), 1.83 (ddddd, *J* = 11.5, 10.3, 10.1, 3.5, 2.9 Hz), 1.93 (ddd, *J* = 14.5, 7.9, 3.2 Hz), 2.03 (ddd, *J* = 14.5, 5.1, 2.5 Hz), 2.08 (dddd, *J* = 13.2, 3.0, 2.7, 1.9 Hz), 1.51 (dq, *J* = 13.0, 2.8 Hz), 1.40 (tt, *J* = 5.2, 2.8 Hz), 1.32 (dtd, *J* = 10.3, 5.5, 2.8 Hz), 1.29 (dtt, *J* = 10.3, 5.1, 2.8 Hz), 1.22 (h, *J* = 6.9 Hz), 1.22 (h, *J* = 6.9 Hz), 1.28 (h, *J* = 6.5 Hz), 1.28 (h, *J* = 6.5 Hz), 1.22 (td, *J* = 6.8, 5.2 Hz), 1.22 (td, *J* = 6.8, 5.2 Hz), 1.24 (td, *J* = 6.8, 5.1 Hz), 1.24 (td, *J* = 6.8, 5.1 Hz), 1.23 (tt, *J* = 6.9, 6.5 Hz), 1.22 (tt, *J* = 6.9, 6.5 Hz), 1.23 (quint, *J* = 6.5 Hz), 1.23 (quint, *J* = 6.5 Hz), 1.25 (tt, *J* = 6.8, 6.5 Hz), 1.25 (tt, *J* = 6.8, 6.5 Hz), 1.25 (tt, *J* = 6.8, 6.5 Hz), 1.25 (tt, *J* = 6.8, 6.5 Hz), 1.68 (dt, *J* = 13.2, 2.9 Hz), 1.60 (ddd, *J* = 13.2, 10.3, 2.6 Hz), 1.84 (ddd, *J* = 13.7, 2.9, 2.7 Hz), 1.59 (ddd, *J* = 13.7, 10.3, 2.8 Hz), 1.29 (s), 1.23 (quint, *J* = 6.5 Hz), 1.23 (quint, *J* = 6.5 Hz), 1.82 (ddd, *J* = 14.1, 10.2, 3.2 Hz), 1.88 (ddd, *J* = 14.1, 2.9, 2.6 Hz), 1.87 (ddd, *J* = 13.2, 3.0, 2.8 Hz), 1.63 (ddd, *J* = 13.2, 10.3, 2.7 Hz), 1.90 (dddd, *J* = 13.2, 3.2, 2.6, 1.8 Hz), 1.56 (dddd, *J* = 13.2, 10.2, 9.8, 2.9 Hz), 1.24 (td, *J* = 6.8, 5.2 Hz), 1.24 (td, *J* = 6.8, 5.2 Hz), 1.22 (td, *J* = 6.8, 5.5 Hz), 1.22 (td, *J* = 6.8, 5.5 Hz), 1.26 (tt, *J* = 6.8, 6.5 Hz), 1.26 (tt, *J* = 6.8, 6.5 Hz), 1.75 (dtt, *J* = 13.0, 10.3, 2.9 Hz), 1.62 (dddt, *J* = 13.0, 2.9, 2.8, 2.7 Hz), 1.23 (quint, *J* = 6.5 Hz), 1.23 (quint, *J* = 6.5 Hz), 1.21 (s), 1.24 (s), 1.38 (tt, *J* = 7.4, 7.0 Hz), 1.38 (tt, *J* = 7.4, 7.0 Hz), 1.38 (tt, *J* = 7.4, 7.0 Hz), 1.38 (tt, *J* = 7.4, 7.0 Hz), 1.24 (quint, *J* = 6.5 Hz), 1.24 (quint, *J* = 6.5 Hz), 1.22 (quint, *J* = 6.5 Hz), 1.22 (quint, *J* = 6.5 Hz), 1.71 (dd, *J* = 7.9, 5.1 Hz), 1.25 (tt, *J* = 6.8, 6.5 Hz), 1.25 (tt, *J* = 6.8, 6.5 Hz), 1.57 (dddd, *J* = 13.6, 8.1, 3.9, 2.5 Hz), 1.51 (dddd, *J* = 13.6, 8.1, 3.9, 3.0 Hz), 1.76 (dd, *J* = 9.9, 1.9 Hz), 1.73 (tt, *J* = 7.4, 7.1 Hz), 1.73 (tt, *J* = 7.4, 7.1 Hz), 1.73 (tt, *J* = 7.4, 7.1 Hz), 1.73 (tt, *J* = 7.4, 7.1 Hz), 1.23 (quint, *J* = 6.5 Hz), 1.23 (quint, *J* = 6.5 Hz), 1.72 (ddd, *J* = 12.9, 2.9, 2.7 Hz), 1.53 (ddd, *J* = 12.9, 10.3, 2.9 Hz), 2.08 (ddd, *J* = 13.0, 3.5, 2.4 Hz), 2.13 (ddd, *J* = 13.0, 10.1, 3.5 Hz), 1.27 (tt, *J* = 7.0, 6.5 Hz), 1.27 (tt, *J* = 7.0, 6.5 Hz), 1.27 (tt, *J* = 7.0, 6.5 Hz), 1.27 (tt, *J* = 7.0, 6.5 Hz), 1.53 (ddd, *J* = 13.6, 8.1, 3.9 Hz), 1.59 (ddd, *J* = 13.6, 8.1, 3.9 Hz), 1.23 (quint, *J* = 6.5 Hz)), 1.73 (1H, dd, *J* = 9.8, 1.8 Hz), 2.63 (1H, dtd, *J* = 3.2, 2.5, 1.6 Hz), 2.83 (1H, dd, *J* = 8.1, 3.4 Hz), 2.95-3.07 (3H, 2.99 (d, *J* = 8.1 Hz), 3.00 (dddd, *J* = 7.4, 3.4, 3.0, 2.5 Hz), 3.04 (dd, *J* = 7.8, 2.5 Hz)), 3.19 (1H, d, *J* = 7.8 Hz), 4.19-4.27 (4H, 4.23 (t, *J* = 7.1 Hz), 4.23 (t, *J* = 7.1 Hz), 4.23 (t, *J* = 7.1 Hz), 4.23 (t, *J* = 7.1 Hz)), 5.60 (1H, d, *J* = 7.4 Hz), 6.06 (1H, d, *J* = 6.9 Hz), 6.17 (1H, dd, *J* = 6.9, 1.6 Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ w ppm: 14.00, 15.86, 18.77, 19.01, 19.15, 22.62, 24.02, 24.20, 26.17, 26.77, 26.79, 27.30, 28.32, 28.47, 28.96, 29.05, 29.37, 32.12, 32.19, 32.27, 35.42, 36.89, 37.45, 37.78, 38.55, 38.79, 39.03, 40.02, 40.50, 42.37, 43.60, 44.73, 46.00, 49.55, 55.60, 57.21, 65.28, 130.74, 134.61, 145.45, 163.18, 172.73, 173.47, 176.14.

FT-IR: ν (ATR): 821, 878, 922, 946, 1001, 1083, 1163, 1221, 1262, 1378, 1433, 1459, 1568, 1587, 1635, 1703, 1725, 1779, 2853, 2923 cm^{-1};

Temperatura rozkładu T_{onset} = 284,4°C, temperatura najszybszego rozkładu T_{MDT} = 388,9°C (szybkość rozkładu 8,71%/min).

Przykład 11

W szklanym reaktorze umieszcza się 25,45 g (0,084 mola) kwasu abietynowego oraz 21,37 g Pripol 2033. Do intensywnie mieszanej mieszaniny wprowadza się 8,24 g (0,084 mol) bezwodnika maleinowego i 0,59 g kwasu ortofosforowego(Y). Reakcję estryfikacji i jednoczesnej maleinizacji prowadzi się przez 16 godzin w temperaturze 190°C. Następnie uzyskany produkt suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 90°C przez 12 godzin. **Dimaleopimaranian pripolu** otrzymuje się z wydajnością 75%.

Tabela

Stosunek molowy AA:DIOL:BM	Temperatura [°C]	Czas reakcji [h]	Ilość AA [g]	Ilość diolu [g]	Ilość BM [g]	KATALIZATOR	Wydajność [%]
DIMALEOPIMARANIAN BUTYLU							
2:1:2	200 (5 h), 180 (5 h)	10	20,00	2,97	6,47	0,20 g p-TSA	85
2:1:2,4	180 (24 h), 160 (24 h)	48	20,30	3,02	7,89	0,23 g p-TSA	89
2:1:2,2	170 (12 h), 160 (12 h)	24	12,80	1,90	4,52	0,20 g p-TSA	86
2:1:3	170 (24 h), 150 (12 h)	36	56,23	8,38	36,48	0,57 g p-TSA	88
DIMALEOPIMARANIAN DODECYLU							
2:1:2	190	17	20,00	5,76	6,47	0,20 g p-TSA	91
2:1:2,5	180	8	103,11	29,71	33,43	1,06 g p-TSA	85
2:1:3	170	10	32,11	9,24	15,59	0,32 g p-TSA	87
2:1:3,5	160	24	35,12	10,11	19,91	0,35 g H_3PO_4	85
2:1:4	150	48	28,64 0,095 mol	8,37 0,048 mol	18,83 0,192 mol	2,86 g p-TSA	86
DIMALEOPIMARANIAN PRIPOLU							
2:1:2	180 (24 h), 170 (24 h)	48	37,14	31,29	12,06	0,83 g H_3PO_4	79
2:1:2	190	16	25,45	21,37	8,24	0,59 g H_3PO_4	75

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania diestru kwasu maleopimarowego, **znamienny tym**, że w aparacie Deana-Starka prowadzi się estryfikację kwasu abietynowego diolem w obecności kwasu jako katalizatora, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 150°C do 200°C, w czasie od 4 godzin do 24 godzin, a następnie maleinizację powstałego diestru kwasu abietynowego bezwodnikiem, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze od 150°C do 200°C, w czasie od 4 godzin do 24 godzin w obecności gazu obojętnego, a na 1 mol diolu stosuje się 2 mole kwasu abietynowego i od 2 do 4 moli bezwodnika maleinowego.
2. Sposób wytwarzania diestru kwasu maleopimarowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako diol stosuje się butan-1,4-diol, dekan-1,10-diol lub dimeryzowany diol.
3. Sposób wytwarzania diestru kwasu maleopimarowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się azot lub argon.
4. Sposób wytwarzania diestru kwasu maleopimarowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się kwas ortofosforowy(V) lub p-toluenosulfonowy w ilości od 1 do 10% wagowych w stosunku do użytego kwasu abietynowego.
5. Sposób wytwarzania diestru kwasu maleopimarowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po zakończeniu reakcji produkt suszy się w temperaturze 50–90°C pod obniżonym ciśnieniem przez czas od 12 do 48 godzin.