ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

260279
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 08 F 8/04

(22) Prihlásené 26 05 86
(21) (PV 3838-86.W)

(40) Zverejnené **16 05 88**

(45) Vydané 15 04 89

(75)
Autor vynálezu CITOVICKÝ PAVOL ing. CSc., BRATISLAVA, SEDLÁŘ JIŘÍ ing. CSc., BRNO, RATTAY VLADIMÍR ing., KIZLINK JURAJ ing. CSc., CHRÁSTOVÁ VIERA doc. ing. CSc., ŠPIRK EUGEN ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob chemickej modifikácie epoxidovaného sójového oleja esterifikovaného butanolom

1

Riešenie sa týka spôsobu chemickej modifikácie epoxidovaného sójového oleja esterifikovaného butanolom. Jeho podstatou je, že na 100 hmot. dielov epoxidovaného sójového oleja esterifikovaného butanolom sa pôsobí 41,5 až 170 hmot. dielmi zlúčeniny obsahujúcej 1 až 4 vodíkové atómy viazané na kyslíku, síre alebo dusíku, ktoré sa nachádzajú v alifatickom alebo heterocyklickom reťazci alebo na aromatickom jadre s počtom uhlíkových atómov v molekule 2 až 15. Reakcia môže prebiehať bez rozpúšťadla alebo za prítomnosti 72 až 95 hmot. dielov rozpúšťadla ako je dimetylformamid, hexanol a ich zmesi. Modifikovaný epoxidovaný sójový olej esterifikovaný butanolom sa môže využiť ako prísada do polymérov.

2

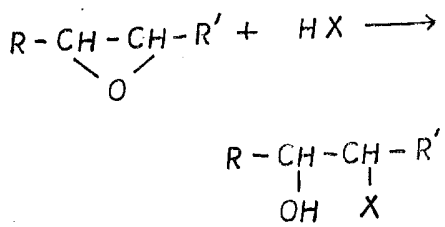
Vynález sa týka spôsobu chemickej modifikácie epoxidovaného sójového oleja esterifikovaného butanolom.

Pri doterajšom využití sa epoxidovaný sójový olej esterifikovaný butanolom pridával hlavne ako zmäkčovadlo do PVC, pričom pôsobil čiastočne aj stabilizačne, alebo sa ním modifikovala drevná múčka. Pridával sa v značnom množstve 3 až 5 % hmotnostných. Nevyužívali sa epoxidové skupiny v materiáli ako centrá reakcie pre viazanie látok so špeciálnym účinkom.

Nevýhody doterajšieho stavu techniky sú odstránené podľa vynálezu spôsobom chemickej modifikácie epoxidovaného sójového oleja esterifikovaného butanolom, ktorého podstatou je, že na 100 hmot. dielov epoxidovaného sójového oleja esterifikovaného butanolom s obsahom 4,7 % hmot. epoxidického kyslíka sa pôsobí 41,5 až 170 hmot. dielmi zlúčeniny s 1 až 4 reaktívnymi vodíkmi naviazanými na kyslíku, síre alebo dusíku zabudovanými v alifatickom alebo heterocyklickom reťazci alebo aromatickom jadre s počtom uhlíkových atómov v molekule 2 až 15 ako je kyselina:

dichlóroctová,
brómoctová,
S-fenyletyltioglykolová,
-benzyltiopropiónová,
-fenyltiomaslová,
-fenyltiopropiónová,
3-(4-hydroxy-3,5-diterc.butyl)-fenylpropiónová,
2-(4-chlórfenyl)-1-chlór-propiónová,
monofenylfosforečná,
p-chlórfenol,
3,5,3,5-tetrabróm-2,2-dihydroxydifenyl,
2-merkaptobenztiazol,
dietanolamid kyseliny maleínovej,
dietanolamín,
2,2,6,6-tetrametyl-4-amínopiperidín,
amínocyklohexán,
7,15-diazodispiro (5,1,5,3)-hexadekán a
N,N-bis-(3-amínopropyl)-piperazín
pri teplote 130 až 170 °C počas 1 až 16 hodín a oddelia sa nezreagované zložky. Reakcia môže prebiehať bez katalyzátora alebo za prítomnosti katalyzátora. Ako katalyzátor je možné použiť 4,2 až 34,8 hmot. dielov trietanolamínu, benzyldimetylamínu, tribenzylamínu, pentanolu, hexanolu, etylglykolu alebo glycerínu. Ako rozpúšťadlo možno použiť dimetylformamid alebo hexanol alebo ich zmesi.

Epoxidové skupiny epoxidovaného a butanolom esterifikovaného sójového oleja sú schopné viazať nízkomolekulové látky s pohyblivým vodíkom (HX) podľa schémy:



Ak je HX amín, reakcia sa katalyzuje látkami, ktoré môžu vytvárať vodíkové väzby s epoxidickým kyslíkom, a to v koncentrácii ekvimolárnej k epoxidu; sem patria fenoly, alkoholy a voda. Ak má HX disociovateľný vodík, katalyzátorom reakcie sú terciárne amíny o nízkej koncentrácii. Používané teploty reakcie ležia v rozmedzí 130 až 170 °C. Látky vlastniace dve a viac skupín s reaktívnym vodíkom spájajú epoxidovaný a butanolom esterifikovaný sójový olej do väčších útvarov. Pokiaľ sa fixovaná látka a katalyzátor nemiešajú s epoxidovaným butanolom esterifikovaného sójového oleja, je nutná prítomnosť organického rozpúšťadla.

Je výhodné robiť reakciu v atmosfére inertného plynu, aby nedošlo pri relatívne vysokej teplote k oxidácii niektorej zložky. Izolácia produktu sa deje vákuovým oddestilovaním nezreagovaných zložiek ako sú fixovaná látka, rozpúšadlo a katalyzátor, a to samotných alebo s vodou, prípadne ich extrahovaním do vodnej fázy často po úprave pH extrahovanej zmesi.

Viazanie nízkomolekulových látok na dlhší parafinický reťazec má význam najmä pre látky so špeciálnym účinkom. Zníži sa tým ich prchavosť, čím sa umožní ich aplikácia pri zvýšenej teplote. Ide o látky s účinkom stabilizačným, antistatickým, antibakteriálnym, môžu to byť retardéry horenia, prípadne látky mierne toxické alebo zapáchajúce. Látky možno pútať relatívne stálymi väzbami ako sú amíny, alkoholy alebo s možnosťou ich rozštiepenia a uvoľnenia fixovanej látky, ako sú karboxylové kyseliny.

Predpokladá sa, že podľa vynálezu modifikovaný epoxidovaný a butanolom esterifikovaný sójový olej, ktorý i naďalej zostáva kvapalným produktom, by sa pridával do polymérov ako koncentrát aktívnej zložky v takom množstve, aby sa dosiahlo po-

žadovanej kvality polyméru. Termická analýza modifikovaného epoxidovaného a butanolom esterifikovaného sójového oleja ukázala, že jeho tepelná odolnosť na vzduchu sa modifikáciou nezmenšuje, v niektorých prípadoch sa aj zvyšuje; pri spracovateľských teplotách polypropylénu, polyetylénu alebo polyvinylchloridu nedochádza k významnejšiemu úbytku fixovanej zložky z epoxidovaného a butanolom esterifikovaného prostredia. Pritom so zavedením vynáudržanie predpokládanej vlastnosti polyméru, ale i z hľadiska zachovania životného prostredia. Pritom so zavedením vynálezu nie sú vo výrobnom sektore spojené nákladné investície a nevyžaduje sa ani podstatnejšia zmena v oblasti výrobných režimov pri obdobných syntézach.

Spôsob chemickej modifikácie epoxidovaného a butanolom esterifikovaného sójového oleja je bližšie vysvetlený v následujúcich príkladoch, pričom sa iba na tieto neobmedzuje.

Príklad 1

Do reakčnej nádoby sa v inertnej atmosfére dávkujú komponenty v tomto poradí: 100 hmot. d. epoxidovaného a butanolom esterifikovaného sójového oleja, 41,6 hmot. d. dietanolanolínu a 34,8 hmot. d. pentanolu: Nádoba opatrená miešadlom sa temperuje na 170 °C. Po 6 h reakcie sa produkt ochladí, pridá sa 200 hmot. d. vody a v azeotrope s vodou sa oddestiluje pentanol. Nezreagovaný dietanolamín zostáva rozpustený v dolnej vodnej vrstve, ktorá sa oddelí. Extrakcia sa opakuje dotiaľ, kým pH vodnej vrstvy je blízke neutrálnemu. Je výhodné pri extrakcii pridávať chlorid sodný NaCl alebo síran sodný Na_2SO_4 na potlačenie tvorby emulzie. Olejová vrstva sa suší vákuove pri 100 °C. Obsahuje 22,4 % hmot. naviazaného dietanolamínu.

Príklad 2

Do reakčnej nádoby v inertnej atmosfére sa dávkujú komponenty v tomto poradí: 100 hmot. d. epoxidovaného a butanolom esterifikovaného sójového oleja, 52,9 hmot. d. 2,2,6,6-tetrametyl-4-amínopiperidínu a 34,6 hmot. d. hexanolu. Nádoba opatrená miešadlom sa temperuje na 170 °C. Po 16 h reakcie sa zo zmesi vákuove oddestilujú nezreagované zložky. Ak sa to deje za prídavku vody, olejová vrstva sa oddelí, ako v príklade 1 a suší za vákua. Obsahuje 24,0 percent hmot. naviazaného 2,2,6,6-tetrametyl-4-amínopiperidínu.

Ďalšie príklady 3 až 20 modifikácie epoxidovaného a butanolom esterifikovaného sójového oleja amínmi a kyslo reagujúcimi látkami včetne izolácie produktu zahrňuje tabuľka 1 pri zachovaní postupu v príklade.

Tabuľka 1

Príklady 3 až 20 pre 100 hmot. d. epoxidovaného a butanolom esterifikovaného sójového oleja

Číslo	Fixovaná látka[a] druh, hmot. d.	Katalyzátor[a] druh, hmot. d.	Rozpúšťadlo[a] druh, hmot. d.	T °C	Čas hod.	Obsah fix.[b] látky, %
3	7,15-diazadispiro 5,1,5,3-hexadekán, 75,2	Hexanol, 34,6	—	170	16	32,6
4	N-N-bis-(3-amínopropyl)-piperazín, 67,8	Etylénglykol, 21,0	—	170	6	20,0
5	Amínocyklohexán, 33,6	Glycerín, 26	—	170	3	17,9
6	Dietanolamid kyseliny maleínovej, 68,8	Trietanolamín 4,2	Hexanol, 72,0	170	16	26,7
7	Dietanolamid kyseliny maleínovej, 68,8	—	Dimetylformamid, 95,0	170	16	30,9

Číslo	7 Fixovaná látka[a] druh, hmot. d.	Katalyzátor[a] druh, hmot. d.	Rozpúšťadlo[a] druh, hmot. d.	8 T °C	Čas hod.	Obsah fix.[b] látky, %
8	Dietanolamid kyseliny maleínovej, 68,8	Benzyldimetylamín, 1,9	Dimetylformamid, 47,3 Hexanol, 40,7	170	16	29,5
9	Kyselina dichlóroctová, 43,6	—	—	130	4	25,4
10	Kyselina brómoctová, 47,0	—	—	150	8	26,5
11	Kyselina 2-(4-chlórfenyl)-1-chlór-propiónová, 74,1	—	—	150	8	35,9
12	Kyselina monofenylfosforečná, 53,5	Benzyldimetylamín, 3,8	—	150	8	13,3
13	2-merkaptobenztiazol, 56,6	Benzyldimetylamín, 3,8	—	170	8	13,1
14	p-chlórfenol, 43,5	—	—	170	8	17,4
15	3,5,3,5-tetrabróm--2,2-dihydroxydifenyl, 170,0	—	—	170	8	40,5
16	Kyselina S-fenyletyltioglykolová, 66,4	Tribenzylamín, 8,1	—	130	1	25,5
17	Kyselina -benzyltiopropiónová, 66,4	Benzyldimetylamín, 3,8	—	130	1	26,5
18	Kyselina -fenyltiomaslová, 66,4	Benzyldimetylamín, 3,8	—	130	1	25,6
19	Kyselina -fenyltiopropiónová, 61,7	Benzyldimetylamín, 3,8	—	170	1	25,0
20	Kyselina 3-(4-hydroxy-3,5-diterc.butyl)-fenylpropiónová, 94,2	Benzyldimetylamín, 3,8	—	170	16	26,1

Vysvetlivky:

[a] Oddelenie nezreagovaných látok po reakcii z látky vodorozpustené vo vode pri varu. Vodonerozpustné boli rozpustené v 0,5 %-nej kyseline soľnej (amíny), resp. v 0,5 %-nej NaOH (kyseliny). Vodonerozpustné alkoholy boli vydestilované s vodou.

[b] Výsledok reakcie bol vypočítaný na základe analýzy izolovaného oleja na charakteristický prvok (dusík, síra, chlór, bróm, a fosfor), prípadne izolovaním nezreagovanej kyseliny, ako v príklade 20.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob chemickej modifikácie epoxidovaného sójového oleja esterifikovaného butanolom, vyznačujúci sa tým, že na 100 hmot. dielov epoxidovaného sójového oleja esterifikovaného butanolom s obsahom 4,7 % hmot. epoxidického kyslíka sa pôsobí 41,5 až 170 hmot. dielmi zlúčeniny s 1 až 4 reaktívnymi vodíkmi naviazanými na kyslíku, síre alebo dusíku zabudovanými v alifatickom alebo heterocyklickom reťazci alebo aromatickom jadre s počtom uhlíkových atómov v molekule 2 až 15 ako je kyselina:

dichlóroctová,
brómoctová,
S-fenyletyltioglykolová,
-benzyltiopropiónová,
-fenyltiomaslová,
-fenyltiopropiónová,
3-(4-hydroxy-3,5-diterc.butyl)-fenylpropiónová,
2-(4-chlórfenyl)-1-chlór-propiónová,
monofenylfosforečná,
p-chlórfenol,
3,5,3,5-tetrabróm-2,2-dihydroxydifenyl,
2-merkaptobenztiazol,
dietanolamid kyseliny maleínovej,
dietanolamín,
2,2,6,6-tetrametyl-4-amínopiperidín,
amínocyklohexán,
7,15-diazodispiro 5,1,5,3-hexadekán a
N-N-bis-(3-amínopropyl)-piperazín

pri teplote 130 až 170 °C počas 1 až 16 hodín a oddelia sa nezreagované zložky, ako katalyzátor sa použije 4,2 až 34,8 hmot. dielov trietanolamínu, benzyldimetylamínu, tribenzylamínu, pentanolu, hexanolu, etylénglykolu alebo glycerínu a ako rozpúšťadlo sa použije 72 až 95 hmot. dielov organické rozpúšťadlo ako je dimetylformamid a/alebo hexanol.