

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240718
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 69/675
//C 10 M 105/40

(22) Přihlášeno 23 08 84

(21) (PV 6367-84)

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 08 87

(75)

Autor vynálezu

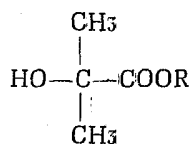
SASÍN MIROSLAV ing.; ČERMÁK JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE

(54) Estery kyseliny alfa-hydroxyisomáselné a způsob jejich přípravy

1

2

Estery kyseliny alfa-hydroxyisomáselné
vzorce



kde R značí alkyl s počtem atomů uhlíku 8 až 20 a způsob jejich přípravy tak, že se směs acetonkyanhydridu a jednomocného alkoholu s počtem atomů uhlíku 8 až 20 nechá reagovat s kyselinou chlorovodíkovou při teplotě 40 až 110 °C, vzniklé estery se oddělí od kyseliny chlorovodíkové, neutralizují a odestilují se z nich těkavé podíly.

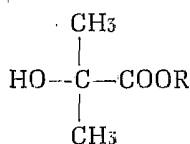
Vzniklé estery jsou definovanými sloučeninami s přesným obsahem hydroskupin a v důsledku toho jsou použitelné výhodně do mazadel nebo jako přísady do polymerů.

Vynález se týká nových esterů alfa-hydroxyisomásečné kyseliny a způsobu jejich přípravy.

Dosud známé estery byly připraveny esterifikací kyseliny alfa-hydroxyisomásečné s alkoholy obsahujícími 1 až 5 atomů uhlíku. Estery s alkoholy s obsahem 1 až 2 atomy uhlíku byly připraveny také nasycením alkoholů suchým chlorovodíkem a potom reakcí s acetonkyanhydrinem a nakonec reakcí s vodou. Dosud známé estery výšemolekulárních alkoholů s karboxylovými kyselinami, které obsahují vedle vazeb esterových i volné hydroxyskupiny, se připravují z izolovaných vícefunkčních alkoholů a karboxylových kyselin. Těmito postupy se vždy získává směs esterů s málo definovaným obsahem hydroxyskupin, což je nevýhodné při jejich dalším využití, například jako základních surovin pro esterové mazací oleje.

Nové estery připravené podle vynálezu poskytují definované sloučeniny s přesným obsahem hydroxyskupin, což umožňuje jejich návazné využívání jako přísad do polymerů, součástí mazadel a podobně.

Nové estery obecného vzorce I



(I),

kde R značí alkyl s počtem atomů uhlíku 8 až 20, se připravují podle vynálezu tak, že se směs acetonkyanhydrinu a jednomocného alkoholu, popřípadě směsi jednomocných alkoholů s počtem atomů uhlíku 8 až 20 nechá reagovat s kyselinou chlorovodíkovou při teplotě 40 až 110 °C, vzniklé estery se oddělí od kyseliny chlorovodíkové, neutralizují a oddělí se z nich těkavé podíly. Po připuštění kyseliny chlorovodíkové nastane exothermická reakce, prudký vzestup reakční teploty, která se na 110 °C zastaví. Reakce probíhá pravděpodobně přes iminoeterhydrochlorid s následným zmydlením. Výhodné je vyhřát směs acetonkyanhydrinu a alkoholu na 80 až 100 °C a teprve za míchání připouštět kyselinu chlorovodíkovou ke dnu reakční nádoby. Za těchto podmínek reakce probíhá plynule při teplotě 110 °C a rychlost připuštění kyseliny chlorovodíkové se reguluje podle zpětného toku. Když se zařadí před zpětný chladič krátká kolonka s vrstvou Raschigových kroužků, které se při započetí reakce ovlhčují přes zpětný chladič zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, zabrání se úniku chlorovodíku, popřípadě nezreagovaného acetonkyanhydrinu. Získané estery jsou čiré, vodojasné kapaliny slabé etherické vůně, které mají reaktivní hydroxyskupinu.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

Příklad 1

Do čtyřhrdlé Kellerovy baňky o obsahu 6 l opatřené míchadlem, azeotropickým nástavcem, teploměrem, připouštěcí nádobkou ke dnu baňky a topnou lázní bylo předloženo 850 g acetonkyanhydrinu (10 mol) a 1690 g 2-etylhexanolu (13 mol), směs byla zahřáta na 95 °C, topení vypnuto a za míchání připuštěno 1400 g kyseliny chlorovodíkové 34 %. Reakční teplota vystoupila na 108 °C, v průběhu reakce klesla na 104 °C, rychlost připuštění kyseliny byla postupně zvyšována a řízena podle zpětného toku zředěné kyseliny chlorovodíkové. Potom byla ještě reakční směs za míchání zahřívána při teplotě varu po dobu ½ h a zbylá kyselina chlorovodíková 1 % v množství 835 g byla oddestilována během 2 h. Ke konci destilace teplota v baňce vystoupila na 130 °C. Obsah baňky byl ochlazen na 60 °C a připuštěn 1 l vody; chlorid amonný se rozpustil a vodný roztok byl potom opuštěn. Esterová vrstva bylo promyta 1 l 20 % roztoku sody a potom 2krát 1 l vody. Ester byl přefiltrován přes vrstvičku bezvodé sody, aby se odstranilo malé množství rozpuštěné vody v esteru. Filtrát v množství 2 435 g byl rektifikován ve vakuové koloně (za tlaku 1 350 Pa). Bylo získáno 380 g frakce s teplotou varu 73 až 85 °C, nezreagovaný 2-etylhexanol, 180 g mezifrakce o teplotě varu 85 až 106 °C přibližně 8,4 % z násady a 1 725 g žádaného esteru s teplotou varu 106 až 107 °C, (výtěžek 80 % teorie).

Získaný ester měl následující fyzikálně chemické charakteristiky:

teplota vzplanutí 98 °C
teplota tuhnutí pod -70 °C
číslo kyselosti 0,02 mg KOH/g
hustota při 20 °C 0,9211

$n_D^{20} = 1,4322$ (z atomových refrakcí bylo vypočteno 1,4325)

$n_D^{25} = 1,4303$

viskozita v $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

při

100 °C = 1,04

50 °C = 2,71

-20 °C = 71

-40 °C = 545

Struktura i čistota byly potvrzeny analýzou NMR. Spektrum NMR bylo měřeno v deuteriochloroformu s tetrametylsilanem jako vnitřním standardem

δ [CH_3COH] = 1,41

δ [OCH_2] = 4,08

δ [CH_3CH_2] = 0,89

δ [CH_2]_n = 1,27

Rozpustnost esteru ve vodě 30 g/l, rozpustnost vody v esteru méně než 10 g/l, mazivost na čtyřkuličkovém stroji (Wear — Tester — při 175 °C, 1 200 ot/1 h, 392 N), měřená otěrem byla 1,65 mm.

Příklad 2

Obdobně jako v příkladu 1 bylo předloženo 850 g acetonkyanhydrinu a 1 690 g 2-etylhexanolu a připuštěno 1 380 g kyseliny chlorovodíkové 30 %. Kyselina chlorovodíková byla oddestilována bez použití azeotropického nástavce během 1 ½ h, malé množství strženého alkoholu bylo odděleno a vráceno k esteru. Po rozpuštění NH₄Cl, promytí esteru bylo rektifikací získáno 555 g alkoholu, 260 g mezifrakce (12 %) a 1 640 g esteru (76 %): $n_D^{25} = 1,4303$, číslo kyselosti 0,03 a viskozita při 50 °C 2,71 mm² · s⁻¹.

Příklad 3

Obdobně jako v příkladu 1 bylo předloženo 425 g acetonkyanhydrinu a 845 g 2-etylhexanolu, připuštěno 690 g kyseliny chlorovodíkové 34%. Po připuštění kyseliny nebyla kyselina oddestilována, ale po zchladnutí na 70 °C byly připuštěny 4 l vody, spodní vrstva roztoku NH₄Cl byla odpuštěna a zbylý ester promyt do neutrální reakce. Rektifikací bylo získáno 290 g alkoholu, 140 g mezifrakce (13 %) a 690 g esteru (58 %). Teplota varu esteru = 107 °C při 1 400 Pa, $n_D^{25} = 1,4303$.

Příklad 4

Obdobně jako v příkladu 1 bylo předloženo 425 g acetonkyanhydrinu a 720 g 2-etylhexanolu a připuštěno bylo 1 200 g kyseliny chlorovodíkové, a to pouze 17%. Po připuštění kyseliny se reakční směs zahřeje a po zastavení míchání se spodní čirá vrstva kyseliny chlorovodíkové s obsahem NH₄Cl odpuští, ester se promyje a provede se rektifikace. Získáno bylo 500 g esteru o teplotě varu 106 °C při tlaku 1 350 Pa, $n_D^{25} = 1,4302$.

Příklad 5

Na aparatuře jako v příkladu 1 bylo předloženo 425 g acetonkyanhydrinu (5,0 mol) a 1 072 g směsi obsahující 85 % dekanolu a 15 % dodekanolu (6,5 mol), směs byla zahřátá na 100 °C, topení vypnuto a připuštěno během 30 minut 700 g kyseliny chlorovodíkové 34%. Obsah baňky byl potom zahříván při teplotě varu po dobu ½ h a potom bylo vydestilováno během 1,5 h 415 g kyseliny chlorovodíkové.

Při 90 °C bylo do baňky za míchání připuštěno 780 g vody, bylo odpuštěno 1 040 g roztoku chloridu amonného, ester byl promyt 0,5 l roztoku sody 20%, dále 0,5 l vody, a přefiltrován přes bezvodou sodu. Bylo získáno 1 410 g filtrátu, ze kterého bylo oddestilováno 300 g předních podílů při tlaku 2,6 kPa, o teplotě varu 135 až 145 °C, produkt 1 015 g při uvedeném tlaku měl teplotu varu 145 až 175 °C, číslo kyselosti 0,02 miligramů KOH/g, teplotu vzplanutí 117 °C, viskozity při 100 °C = 1,61 mm² · s⁻¹, při 50 °C = 4,32 mm² · s⁻¹, při -20 °C = 111 milimetrů² · s⁻¹, teplota tuhnutí -35 °C.

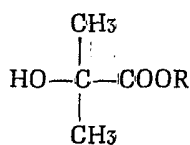
Příklad 6

Postupem jako v příkladu 5 bylo zpracováno 550 g acetonkyanhydrinu (6,5 mol), 1 670 g směsi obsahující 50 % hexadekanolu, 30 % oktadekanolu a 20 % eikosanolu (6,5 mol), 910 g kyseliny chlorovodíkové 34%, k rozpuštění soli bylo připuštěno 900 mililitrů vody při 90 °C, k promytí 800 ml 5% roztoku sody při 90 °C a 900 ml vody při 90 °C.

Po filtraci přes bezvodou sodu bylo z filtrátu oddestilováno při tlaku 2,6 kPa 255 g předních podílů (11,5%) s teplotou varu 190 až 225 °C. Produkt 1 700 g (78,5 %) měl při uvedeném tlaku teplotu varu 225 až 260 stupňů C, číslo kyselosti 0,02, teplotu vzplanutí 192 °C, teplotu tuhnutí 27 °C, viskozitu při 100 °C = 3,09 mm² · s⁻¹, při 50 °C = 9,45 milimetrů² · s⁻¹.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Estery kyseliny alfa-hydroxyisomáselné obecného vzorce I



(I),

kde R značí alkyl s počtem atomů uhlíku 8 až 20.

2. Způsob přípravy esterů obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačený tím, že se směs acetonkyanhydrinu a jednomocného alkoholu, popřípadě směsi jednomocných alkoholů s počtem atomů uhlíku 8 až 20, nechá reagovat s kyselinou chlorovodíkovou při teplotě 40 až 110 °C, vzniklé estery se oddělí od kyseliny chlorovodíkové, neutralizují a oddestilují se z nich těkavé podíly.