



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 27 06 79
(21) (PV 4425-79)

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 01 06 84

206891

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 D 303/16

(C 07 D 303/16,
301/30)

C 08 G 59/06

(75)

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing. a WIESNEROVÁ LUDMILA ing., ÚSTÍ NAD LABEM

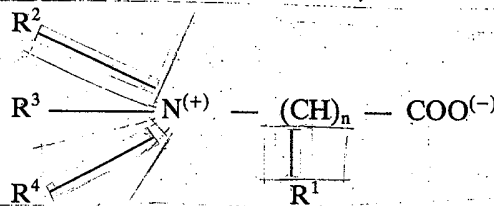
(54) Způsob přípravy glycidylesterů polymerních mastných kyselin

Vynález se týká způsobu přípravy glycidylesterů polymerních mastných kyselin reakcí solí těchto kyselin a alkalických kovů s epichlorhydrinem v přítomnosti bázičských katalyzátorů typu sloučenin s kvarterním dusíkem.

Glycidylestery polymerních mastných kyselin se používají při flexibilizaci epoxidových pryskyřic, k přípravě některých druhů epoxidových kaučuků a k úpravě vlastností speciálních polyesterových a alkydových pryskyřic. Obvykle se připravují reakcí epichlorhydrinu se sodnými nebo draselnými solemi polymerních mastných kyselin, která se katalyzuje terciárními aminy nebo kvarterními amoniiovými sloučeninami. Z reakční směsi se pak po odfiltrování vyloučených solí oddestiluje přebytečný epichlorhydrin. Druhý používaný postup je dvoustupňový. Chlorhydrinestery, připravené v prvním stupni adicí epichlorhydrinu na polymerní mastné kyseliny, se v druhém stupni podrobují dehydrochloraci působením hydroxidů alkalických kovů. Průmyslově se častěji používá prvně uvedeného jednostupňového postupu, který je časově méně náročný. Nedostatkem známých způsobů je poměrně nízký obsah epoxidových skupin v připravených glycidylesterech polymerních mastných kyselin, který obvykle nepřesahuje 80 % teorie. Příčina spočívá zejména v nízké katalytické účinnosti známých katalyzátorů, které jsou málo stabil-

ní a při přípravě glycidylesterů z větší části podléhají rozkladu. Pro většinu technických aplikací je však žádoucí, aby obsah epoxidových skupin v glycidylesterech dosahoval alespoň 85 % teorie, což nelze známými způsoby docílit.

Nyní byl nalezen způsob přípravy glycidylesterů polymerních mastných kyselin, který výše uvedený nedostatek odstraňuje a umožňuje přípravu těchto látek s obsahem epoxidových skupin nad 85 % teorie. Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že se reakce sodných nebo draselných solí polymerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 500 až 5000 a středním obsahu karboxylových skupin 1,95 až 3,0 s epichlorhydrinem provádí v přítomnosti 0,05 až 3,0 % hm., vztaženo na hmotnost uvedených solí polymerních mastných kyselin, betainu obecného vzorce,



kde R^1 je vodík nebo alkyl s C_1 až C_{10} , R^2 , R^3 , R^4 jsou alkyly s C_1 až C_{10} a celé číslo $n = 1$ až 10. Reakce se provádí tak, že práškovité suché sodné nebo draselné soli polymerních mastných kyselin

se mísí s epichlorhydrinem v molárním poměru $-\text{COOM}$ k epichlorhydrinu 1 : 10 až 20, přidá se katalyzátor a při 90 až 120 °C se nechá probíhat reakce do vymizení volných skupin $-\text{COOM}$. Doba reakce závisí na teplotě, množství a struktuře katalyzátoru, obvykle se však pohybuje v rozmezí 4 až 10 hodin. Po skončení reakce se směs ochladí na teplotu místnosti, filtrací se oddělí vyloučené soli a destilací za sníženého tlaku se odstraní přebytečný epichlorhydrin.

Používané polymerní mastné kyseliny se připravují tepelnou nebo katalytickou polymerací mastných kyselin lněného, sojového nebo talového oleje a mají střední molekulovou hmotnost 500 až 5000 a střední obsah karboxylových skupin 1,95 až 3,0. Obsah monomerních mastných kyselin nepřevyšuje 5 % hmot., obsah dimerních mastných kyselin je 1 až 95 % hmot. a obsah trimerních a polymerních mastných kyselin je 3 až 95 % hmot. Příslušné alkalické soli se připravují známými způsoby, nejčastěji reakcí hydroxidu nebo uhličitanu alkalického kovu s polymerními mastnými kyselinami a vysušením vzniklého mýdla. Způsobem podle vynálezu se připraví glycidylestery polymerních mastných kyselin s minimálním obsahem nežádoucích vedlejších produktů. Dosahované obsahy epoxidových skupin se pohybují v rozmezí 0,246 až 0,270 epoxyekv./100 g, což odpovídá 85 až 93 % teorie. Viskozita glycidylesterů se pohybuje v rozmezí 300 až 700 mPa.s/25 °C.

Příklad 1

Do aparatury sestávající z tříhrdlé sulfurační

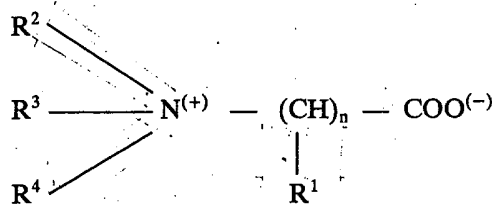
baňky, opatřené míchadlem, kontaktním teploměrem, otopem a destilačním nástavcem pro azeotropickou destilaci vody se předloží navážka tvořená 210 g dvojsodné soli dimerní mastné kyseliny o střední molekulové hmotnosti 609, obsahující 1,5 % hm. monomerních mastných kyselin a 3,5 % hm. trimerních mastných kyselin, přidá se 894 g epichlorhydrinu a 70 g cyklohexanu. Za míchání se přidá 6,3 g betainu kyseliny N-trimetylaminokapronové. Při teplotě 110 až 115 °C se směs nechá reagovat do vymizení volných skupin $-\text{COONa}$, což trvá přibližně 9,5 hodiny. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti, odfiltruje se vyloučená sůl a čirý filtrát se podrobí destilaci za sníženého tlaku. Získá se 217,5 g (93 % vztaženo na teorii) diglycidylesteru dimerních mastných kyselin o viskozitě 345 mPa.s/25 °C. Produkt obsahuje 0,78 % chloru a 0,2581 epoxyekv./100 g (tj. 89,2 % teorie).

Příklad 2

Do aparatury popsané v příkladu 1 se předloží 964 g trojdraselné soli trimerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 964, obsahujících 0,5 % hmot. monomerních a 5,6 % hmot. dimerních mastných kyselin. Přidá se 42 mol epichlorhydrinu a 0,50 g betainu kyseliny N-trimetylaminooctové. Směs se udržuje při teplotě 115 až 117 °C do vymizení volných skupin $-\text{COOK}$ (asi 8 hodin). Reakční směs se ochladí a dále zpracuje podle postupu popsaného v příkladu 1. Produkt má viskozitu 657 mPa.s/25 °C, obsahuje 0,79 % chloru a 0,269 epoxyekv./100 g (93 % teorie).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy glycidylesterů polymerních mastných kyselin reakcí epichlorhydrinu se solemi polymerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 500 až 5000 a středním obsahu karboxylových skupin 1,95 až 3,0 a alkalických kovů v přítomnosti sloučenin s kvarterním dusíkem, vyznačený tím, že se reakce provádí v přítomnosti 0,05 až 3,0 % hm., vztaženo na hmotnost uvedených solí polymerních mastných kyselin, betainu obecného vzorce,



kde R^1 je vodík nebo alkyl s C_1 až C_{10} ,
 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ jsou alkyly s C_1 až C_{10} a
celé číslo $n = 1$ až 10.