ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208966
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[3]
C 07 C 93/18
(C 07 C 93/18, 93/187, 93/193)

(22) Přihlášeno 29 03 79
(21) (PV 2087-79)

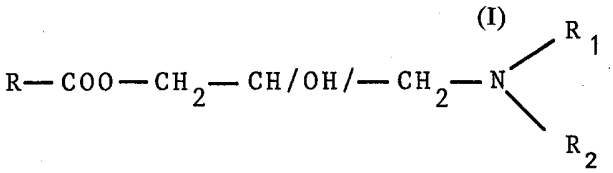
(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 01 02 84

(75)
Autor vynálezu
ŠORM MILOSLAV ing. CSc., PRAHA, NOVÁK JAN ing. CSc., RAKOVNÍK, ULBERT KAREL RNDr. CSc., NEŠPŮREK STANISLAV RNDr., CSc., PRAHA, KEPL JIŘÍ, RAKOVNÍK, ČMOLÍK JIŘÍ ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM, KÁLAL JAROSLAV prof. DrSc., PRAHA, PETERKA VLASTIMIL ing. CSc., ROZTOKY U RAKOVNÍKA a SKALSKÝ JIŘÍ ing., LOVOSICE

(54) 3-(Hydroxyalkylamino)-2-hydroxypropylestery mastných kyselin a způsob jejich výroby

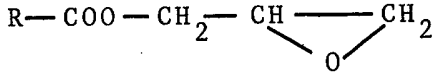
Předmětem vynálezu jsou 3-(hydroxyalkylamino)-2-hydroxypropylestery mastných kyselin obecného vzorce I,



(I)

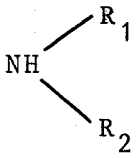
kde R představuje alkylový nebo alkenylový zbytek se 6 až 22 uhlíkovými atomy v hlavním řetězci R_1 je vodík, 2-hydroxyethyl, 3-hydroxypropyl, 1-hydroxy-2-propyl, 2-hydroxy-1-propyl, 1-hydroxy-2-butyl, 1-hydroxy-3-butyl, 1-hydroxy-4-butyl, 2-hydroxy-3-butyl a R_2 představuje stejné substituenty jako R_1 kromě vodíku, a způsob jejich výroby.

Sloučeniny obecného vzorce I nebyly dosud známy. Podle vynálezu je lze připravit reakcí glycidylesterů mastných kyselin obecného vzorce II,



(II)

kde R má shora uvedený význam s primárními a sekundárními hydroxyalkylaminy obecného vzorce III,



(III)

kde R_1 a R_2 mají shora uvedený význam v hmotnostním poměru sloučeniny obecného vzorce II ku sloučenině obecného vzorce III 0,5 až 1,5 : 0,2 až 1 při teplotě v rozmezí 30 až 200 °C, s výdou 80 až 140 °C.

Sloučenin obecného vzorce I lze použít pro objemovou úpravu plastických hmot, hlavně jako změkčovadla, a dále pro povrchovou úpravu přirozených a umělých vláken a textilií a textilií ze skelných vláken s ohledem na jejich lepší omak a odstraňování špíny praním.

Pro přípravu glycidylesterů vzorce II lze použít mastných kyselin obsahujících v řetězci 6 až 22 uhlíkových atomů, a to se zcela nasycenými nebo i nenasycenými vazbami. Kyseliny lze použít che-

micky čisté nebo jejich vzájemné směsi získané syntetickou cestou nebo zpracováním živočišných, resp. rostlinných tuků a olejů. Reakce solí alkalických kovů mastných kyselin s 1-chlor-2,3-epoxypropanem za katalysy kvartérními amoniovými solemi (J. ORG, CHEM., 8, 550 (1943)) poskytuje glycidylestery vzorce II ve vysokých výtěžcích, a proto není nutné pro technické účely glycidylestery dále čistit. Pro přípravu vysoce čistých látek vzorce I je výhodné příslušné glycidylestery vzorce II použít chemicky čisté. Glycidylestery nižších mastných kyselin jsou obvykle viskózní kapaliny a lze je čistit destilací za vakua. Glycidylestery odvozené od vyšších mastných kyselin jsou krystalické a je možné je přečistit krystalizací z příslušného organického rozpouštědla do chladu, nebo jsou to amorfní tuhé látky.

Hydroxyalkylaminy vzorce III tvoří druhou základní surovinu pro přípravu sloučenin vzorce I. Vedle sekundárních dihydroxyalkylaminů lze použít i primární hydroxyalkylaminy. Při reakci sekundárních hydroxylalkylaminů s glycidylestery mastných skyselin vznikající produkt vzorce I obsahuje terciární aminovou skupinu, která již není schopna další reakce s další molekulou glycidylesteru a proto je nezbytné pro úplné zreagování glycidylesterů použít minimálně ekvivalentního množství příslušného sekundárního aminu. Při použití primárních hydroxyalkylaminů vzniklý produkt vzorce I obsahuje sekundární amin, který může dále reagovat s další molekulou glycidylesteru za vzniku složitějších produktů a pro dovedení reakce do 100% konverse lze použít i menší než ekvivalentní množství příslušného aminu. Na rozdíl od sekundárních hydroxylaminů, kde jediným produktem reakce s glycidylestery mastných kyselin je sloučenina obecného vzorce I, primární aminy reagují kromě s epoxidovou skupinou i s esterovou skupinou. Výsledným produktem reakce primárních aminů s glycidylestery jsou tedy směsi sloučenin obecného vzorce I s příslušnými hydroxyalkylamidy mastných kyselin.

Z teoretického hlediska je možné pro přípravu sloučenin vzorce I použít jakýchkoli aminů vzorce III, kde substituenty R_1 a R_2 představují lineární nebo rozvětvené hydroxyalkylové zbytky s 2 až 10 uhlíkovými atomy v alifatickém řetězci. Z praktického hlediska je výběr těchto aminů omezen hlavně jejich cenou a dostupností. Pro názornost jsou některé z nich, hlavně nižší deriváty, uvedeny v tomto odstavci. Z primárních aminů lze jmenovat ethanolamin, 2-aminopropanol, 3-aminopropanol, 1-amino-2-propanol, 2-aminobutanol, 3-amino-2-butanol, 3-aminobutanol, 4-aminobutanol aj. Ze sekundárních aminů největšího uplatnění dosáhl bis(2-hydroxyethyl)amin a bis(2-hydroxypropyl)amin. Nesymetrické sekundární aminy vzorce III, kde se R_1 liší od R_2, jsou z hlediska chemické přípravy a technické dostupnosti nezajímavé.

Reakce glycidylesterů mastných kyselin s hydroxyalkylaminy se provádí zahřátím obou komponent na reakční teplotu, obvykle 80 až 110 °C. Obě komponenty jsou vzájemně nemísitelné, a proto je výhodné reakční směsí míchat. Při dosažení reakční teploty naskočí exotermní reakce a teplota se samovolně zvýší až na 150 °C. Při použití primárních aminů je reakční průběh rychlejší a tepelné zabarvení reakce větší, a proto je nutné reakční směs mírně přichlazovat. Po utišení exotermní reakce je reakční směs míchána dalších 15 minut při 120 až 130 °C za účelem úplného zreagování obou komponent. Po skončení reakce původně vzniklá emulze přejde v čirou homogenní hmotu. Takovéto uspořádání reakce je výhodné hlavně při malých navážkách výchozích surovin. Při práci s většími hmotnostními díly výchozích složek je výhodnější reakci uspořádat tímto způsobem:

K 0,5 až 1,5 hmotnostním dílům příslušného glycidylesteru mastné kyseliny zahřáté na teplotu 80 až 110 °C se za intenzívního míchání přikapává nebo po částech přidává 0,2 až 1 hmotnostní díl příslušného aminu. Rychlost přidávání aminu je volena taková, aby teplota exotermní reakce nepřestoupila 140 °C. Po utišení exotermní reakce se reakční směs opět promíchává 15 minut při 120 až 130 °C.

Průběh reakce glycidylesterů mastných kyselin s aminy vzorce III lze sledovat spektrálně pomocí infračervených (IČ) spekter. Kyslík epoxidové skupiny glycidylesteru má v infračerveném spektru dvě středně intenzívní krekvence u 860 a 910 cm^{-1}. V průběhu reakce při otevírání epoxidového kruhu aminem oba tytro pásy v IČ spektru mizí. Pás u 1730 cm^{-1}, charakterisující karbonylovou frekvenci esterové skupiny, nemění svoji polohu ani intenzitu v IČ spektru produktu vzorce I, získaného reakcí glycidylesterů mastných kyselin se sekundárními aminy vzorce III, ve srovnání s výchozím glycidylesterem, což svědčí o tom, že kromě otevírání epoxidového kruhu nedochází k žádné podstatnější vedlejší nebo následné reakci. V IČ spektrech sloučenin obecného vzorce I získaných reakcí glycidylesterů mastných kyselin s primárními hydroxyalkylaminy se vedle pásu karbonylu esterové skupiny objeví v oblasti charakteristické karbonylové frekvence pás nový u 1 620 cm^{-1}, který může být přiřazen karbonylu amidické vazby. Tato skutečnost ukazuje na to, že kromě reakce příslušných aminů s epoxidovou skupinou dochází ke konkurenční reakci aminů, a to s esterovou skupinou výchozího glycidylestru za vzniku příslušných hydraxyalkylamidů mastných kyselin.

Reakci glycidylesterů mastných kyselin s aminy vzorce III lze provádět i v prostředí organických rozpouštědel, např. v acetonu, methylethylketonu, diisipropylketonu, dioxanu, dimethylformamidu, dimethylsulfoxidu a jiných aprotických rozpouštědlech. Použitím rozpuštědel se však náklady na výrobu sloučenin obecného vzorce I podstatně zvýší a rovněž tak isolace produktu klade vyšší nároky na čas a vynaloženou lidskou práci, nehledě

na to, že většina jmenovaných rozpouštědel jsou hořlaviny první třídy.

V dalším bude formou příkladů blíže objasněna použitelnost vynálezu. Následující příklady slouží pro ilustraci použitelnosti vynálezu a jejich počet a obsah nikterak neomezuje šíři vynálezu.

Příklad 1

21,4 hmotnostního dílu glycidylesteru nonanové kyseliny (pelargonové) bylo smíseno s 10,5 hmot. dílu diethanolaminu a směs zahřáta za míchání na 90 °C. Při této teplotě nastala exotermní reakce a teplota stoupla na 150 °C. Po utišení exotermní reakce byla reakční směs míchána dalších 15 minut při teplotě 120 °C. Po ochlazení byla získána viskózní čirá kapalina produktu, 3-/bis(2-hydroxyethyl)amino/-2-hydroxypropylesteru kyseliny nonanové vzorce I (R = CH_3 $(CH_2)_7$ –, R_1=R_2=CH_2 – CH_2 – OH). Infračervené spektrum (kapilárně mezi KBr okénky) 3 360_s(OH), 1 728_{vs} (CO–esteru) cm^{-1}.

Příklad 2

6,85 hmot. dílu glycidylesteru dekanové kyseliny (kaprinové) bylo zahřáto podobně jako v příkladu 1 s 3,15 hmot. dílu diethanolaminu. Po ochlazení byl získán produkt. 3-/bis(2-hydroxyethyl)amino/-2-hydroxypropylester kyseliny dekanové vzorce I (R = $CH_3(CH_2)_8$ –, R_1 = R_2 = CH_2CH_2OH), ve formě viskózního oleje. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 380_s(OH), 1 733_s (CO-esteru) cm^{-1}.

Příklad 3

K 102,4 hmot. dílu glycidylesteru dodekanové kyseliny (laurové), zahřátého na 90 °C, byly za intenzívního míchání přikapány 42 hmot. díly diethanolaminu takovou rychlostí, aby teplota při exotermní reakci nepřestoupila 140 °C. Po skončení reakce byla reakční směs míchána jako v prvním příkladu dalších 15 minut při 120 °C. Po ochlazení byl získán kapalný produkt, 3-/bis(2-hydroxyethyl)amino/-2-hydroxypropylester kyseliny dodekanové vzorce I(R = $CH_3(CH_2)_{10}$ –, R_1 = R_2 = CH_2CH_2OH). IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3400_s(OH), 1 748_s(CO-esteru) cm^{-1}.

Příklad 4

K surovému glycidylesteru mastné kyseliny kokosového oleje (připraveného ze 167 hmot. dílů draselné soli mastné kyseliny kokosového oleje a příslušného množství 1-chlor-2,3-epoxypropanu), zahřátého na 100 °C, bylo za intenzívního míchání přikapáno podobně jako v příkladu 3 62 hmotnostních dílů diethanolaminu. Po ochlazení byl získán 3-/bis(2-hydroxyethyl)-amino/-2-hydroxypropylester kyseliny kokosového oleje vzorce I(R = směs mastných kyselin C_6–C_{18}, R_1 = R_2 = CH_2CH_2OH) ve formě viskózního oleje. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 395_s(OH), 1 733_s(CO-esteru) cm^{-1}.

Příklad 5

10 hmot. dílů glycidylesteru rafinačních mastných kyselin (č. k. 189,6) bylo smíseno s 3,15 hmot. dílu diethanolaminu a směs zahřáta na 110 °C až do naskočení exotermní reakce. Další provedení reakce bylo analogické jako v příkladu 1. Po ochlazení byl získán 3-/bis(2-hydroxyethyl)amino/-2-hydroxypropylester rafinačních mastných kyselin vzorce I(R = směs mastných kyselin C_{16}–C_{18}, R_1 = R = CH_2CH_2OH) ve formě amorfní, polotuhé hmoty. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 375_s(OH), 1 738_s(CO-esteru) cm^{-1}.

Příklad 6

10,2 hmot. dílu glycidylesteru stearinu (ekvimolární směs kyseliny hexadekanové a oktadekanové) reagovaly podobně jako v příkladu 1 s 3,15 hmot. dílu diethanolaminu. Po ochlazení byl získán 3-/bis(2-hydroxyethyl)amino/-2-hydroxypropylester stearinu vzorce I (R = C_{16}–C_{18}, R_1 = R_2 = CH_2CH_2OH) ve formě amorfní, polotuhé hmoty. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 395_m(OH), 1 734_s(CO-esteru) cm^{-1}.

Příklad 7

K 21,4 hmot. dílu glycidylesteru nonanové kyseliny (pelargonové), zahřátého na 80 °C, bylo za intenzívního míchání přikapáno podobně jako v příkladu 3 6,12 Hmot. dílu monoethanolaminu. Po ochlazení byl izolován produkt. 3-/2-hydroxyethylamino/-2-hydroxypropylester kyseliny nonanové vzorce I(R = $CH_3(CH_2)_7$, R_1 = H, R_2 = CH_2CH_2OH) spolu s produktem aminolysy glycidylesteru ve formě viskózního oleje. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 400_s(OH, NH), 1 730_mCo-esteru), 1 620_s(CO-amidu) cm^{-1}.

Příklad 8

Analogicky jako v příkladu 3 spolu reagovalo 10,2 hmot. dílu glycidylesteru dodekanové kyseliny s 2,5 hmot. dílu monoethanolaminu. Produkt, 3-/2-hydroxyethylamino/-2-hydroxypropylester kyseliny dodekanové (laurové) vzorce I (R = $CH_3(CH_2)_{10}$ –, R_1 = H, R_2 – CH_2-CH_2OH) spolu s produktem aminolysy glycidylesteru kyseliny dodekanové tvořil amorfní, polotuhou hmotu. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 340_s(OH, NH), 1 730_m(CO-esteru), 1 615_s(Co-amidu) cm^{-1}.

Příklad 9

5,12 hmot. dílu glycidylesteru dodekanové kyseliny (laurové) reagovalo analogicky jako v příkladu 1 s 1,98 hmot. dílu 1-amino-4-butanolu. Produkt, 3-/4-hydroxy-butylamino/-2-hydroxypropylester kyseliny dodekanové vzorce I (R = $CH_3(CH_2)_{10}$ –, R_1 = H, R_2 = $CH_2CH_2CH_2CH_2OH$) spolu s produktem aminolysy glycidylesteru vytvořil amorfní, polotuhou hmotu. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 350_s(OH, NH), 1 730_mCO-esteru), 1 615_s (CO-amidu) cm^{-1}.

Příklad 10

Analogicky jako v příkladu 1 spolu reagovalo 6,42 hmot. dílu glycidylesteru kyseliny oktadekanové (stearové) s 1,5 hmot. dílu 1-amino-2-propanolu. Po ochlazení byl získán 3-/2-hydroxypropylamino/-2-hydroxypropylester kyseliny oktadekanové vzorce I ($R = CH_3(CH_2)_{16}$ –, $R_1 = H$, $R_2 = CH_2CH$ – $(OH)CH_3$) spolu s produktem aminolysy glycidylesteru ve formě voskovité hmoty. IČ (v roztoku toluenu) 3 400 (OH, NH), 1 730$_m$(CO-esteru), 1 620$_s$(CO-amidu) cm^{-1}.

Příklad 11

Pokus byl proveden analogicky podle příkladu 8, s tím rozdílem, že místo monoethanolaminu byl použit 1-amino-3-propanol. Produkt, 3-(3-hydroxypropylamino)-2-hydroxypropylester kyseliny dodekanové (laurové) vzorce I ($R = CH_3(CH_2)_{10}$ –, $R_1 = H$, $R_2 = CH_2CH_2CH_2OH$) spolu s produktem aminolysy glycidylesteru kyseliny dodekanové tvořil amorfní, polotuhou hmotu. IČ (v roztoku toluenu) 3 390$_s$ (OH, NH), 1 732$_m$(CO-esteru), 1 618$_s$(CO-amidu) cm^{-1}.

Příklad 12

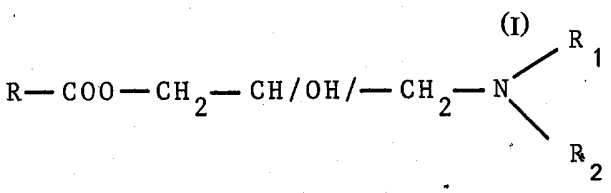
Pokus byl proveden analogicky podle příkladu 8, s tím rozdílem, že místo monoethanolaminu byl použit 2-amino-3-butanol. Produkt, 3-/2-hydroxy-1-methyl-propylamino/-2-hydroxypropylester kyseliny dodekanové (laurové) vzorce I ($R=CH_3(CH_2)_{10}$ –, $R_1=H$, R_2–$CH_2(CH_3)$ – CH(OH) – CH_3) spolu s produktem aminolysy glycidylesteru tvořil amorfní, polotuhou hmotu. IČ (kapilárně mezi KB$_r$, okénky) 3 360$_s$(OH, NH), 1 729$_m$(CO-esteru), 1 619$_s$(CO-amidu) cm^{-1}.

Příklad 13

Pokus byl proveden analogicky jako v příkladu 2, jen s tím rozdílem, že místo diethanolaminu byl použit bis(2-hydroxypropyl)-amin. Produkt, 3-/bis(2-hydroxypropyl)amino/-2-hydroxypropylester kyseliny dekanové vzorce I ($R = CH_3$ – $(CH_2)_8$ –, $R_1 = R_2 = CH_2$ – CH(OH) – CH_3, ve formě viskózního oleje. IČ (kapilárně mezi okénky) 3 385$_s$(OH), 1 730$_s$(CO-esteru) cm^{-1}.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. 3-(Hydroxyalkylamino)-2-hydroxypropylestery mastných kyselin obecného vzorce I,

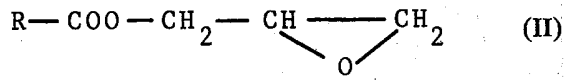


(I)

kde R představuje alkylový nebo alkenylový zbytek se 6 až 22 uhlíkovými atomy v hlavním řetězci.

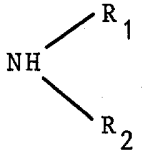
R_1 je vodík, 2-hydroxyethyl, 3-hydroxypropyl, 1-hydroxy-2-propyl, 2-hydroxy-1-propyl, 1-hydroxy-2-butyl, 1-hydroxy-3-butyl, 1-hydroxy-4-butyl, 2-hydroxy-3-butyl a R_2 představuje stejné substituenty jako R_1, kromě vodíku.

2. Způsob výroby 3-(hydroxyalkylamino)-2-hydroxypropylesterů mastných kyselin obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačený tím, že se nechají reagovat glycidylestery mastných kyselin obecného vzorce II,



(II)

kde R má shora uvedený význam, s primárními a sekundárními hydroxyalkylaminy obecného vzorce III,



(III)

kde R_1 a R_2 mají shora uvedený význam, v hmotnostním poměru sloučeniny obecného vzorce II ke sloučenině obecného vzorce III 0,5 až 1,5 : 0,2 až 1 při teplotě 30 až 200 °C, s výhodou při 80 až 140 °C.

Vytiskly Moravské tiskařské závody, provoz 12, Leninova 21, Olomouc

Cena: 2,40 Kčs