



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 990

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 04 80
(21) PV 2764 - 80

(51) Int. Cl.³ C 07 C 93/187
C 07 C 93/193
C 10 M 3/20
(C 10 M 3/20,
3/26)

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 06 84

(75)
Autor vynálezu ŠORM MILOSLAV ing. CSc., ULBERT KAREL RNDr. CSc., NEŠPUREK
STANISLAV RNDr. CSc., PRAHA

(54) N,N-bis(3-acyloxy-2-hydroxypropyl)- ω -aminoalkanoly a způsob jejich výroby

1

Předmětem vynálezu jsou N,N-bis(3-acyloxy-2-hydroxypropyl)- ω -aminoalkanoly obecného vzorce I,



kde R_1 je 2-hydroxyethyl, 3-hydroxy-2-propyl, 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 představuje alkylový nebo alkenylový zbytek s 8 až 18 uhlíkovými atomy v lineárním nebo rozvětveném hlavním řetězci, a způsob jejich výroby.

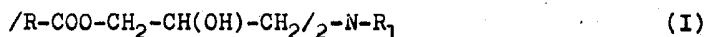
Sloučeniny obsahující v molekule jak hydrofobní, tak i hydrofilní část vykazují některé specifické vlastnosti. Je to především schopnost tvorby vrstev s vyhraněným hydrofobním charakterem (při aplikacích na hydrofilní povrchy) nebo s hydrofilním charakterem (při aplikaci na hydrofobní povrchy) aj. Této schopnosti je v praxi široce využíváno hlavně při úpravě materiálů z plastických hmot v tukovém průmyslu pro přípravu avivážních přípravků a v řadě dalších aplikací. V závislosti na chemickém složení vykazují sloučeniny tohoto typu emulgační, lubrikační, zjemňující, nešpinivé, antistatické vlastnosti a řadu dalších.

Podle charakteru hydrofilního konce lze tyto sloučeniny klasifikovat jako anionaktivní, kationaktivní a neionogenní. Největšího praktického uplatnění dosáhly kationaktivní látky obsahující kvartérní amoniové skupiny, a to jak alifatické, tak i heteroaromatické. Účinnost amoniových solí ve zmíněných oblastech ve srovnání s ostatními typy sloučenin je

nejvyšší, jsou však dermatologicky závažné, dráždí pokožku, oči a ve větších koncentracích nesplňují tzv. "rybí test". Anionaktivní sloučeniny jsou vesměs dermatologicky nezávažné, netoxické, jejich účinnost je však ve většině případů podstatně nižší. Neionogenní sloučeniny, látky, které v molekule neobsahují žádný elektrický náboj, si zachovávají srovnatelné vlastnosti kationaktivních sloučenin, jsou však netoxické a dermatologicky nezávažné. V poslední době byla připravena řada těchto sloučenin. Jsou to např. různé ethylen-oxidované mastné alkoholy a mastné aminy, produkty reakcí glycidyletherů mastných alkoholů, resp. glycidylesterů mastných kyselin s primárními a sekundárními aminy, látky obsahující ve své molekule heteroaromatická jádra a další. Z ekonomického hlediska jsou některé tyto typy látek méně zajímavé, neboť např. mastné alkoholy, resp. mastné aminy, které jsou výchozí surovinou pro přípravu těchto sloučenin, jsou na trhu méně dostupné a cenově několika-násobně dražší než např. mastné kyseliny.

Sloučeniny obecného vzorce I nebyly dosud známy. Patří do skupiny neionogenních sloučenin s převažujícím hydrofobním charakterem. Jejich využití lze spatřovat v takových aplikacích, které budou využívat jejich hlavní specifickou vlastnost, tj. tvorbu hydrofobních vrstev smáčitelných vodou. Takové látky jsou využívány například jako lubrikanty pro výrobky z plastů, skla apod. Výchozí suroviny pro přípravu sloučenin obecného vzorce I jsou dostupné a výroba je jednoduchá.

Podle vynálezu se sloučeniny obecného vzorce I,



kde R a R_1 mají shora uvedený význam,

připraví tak, že se 1 mol sloučeniny obecného vzorce II,



kde R má shora uvedený význam, nechá reagovat s 1 molem primárního aminu obecného vzorce III,



kde R_1 má uvedený význam, při teplotě 40 až 100 °C, s výhodou při 60 až 80 °C, a takto vzniklý meziprodukt se nechá reagovat s dalším 1 molem sloučeniny obecného vzorce II při teplotě 100 až 170 °C, s výhodou při 110 až 140 °C, než se produkt izoluje.

Sloučenina obecného vzorce II je do reakční směsi přikapávána za míchání. První reakční stupeň je exotermní a rychlost přikapávání je zvolena tak, aby se reakční teplota nezvyšovala bez vnějšího přehřívání. Optimální teplota prvního stupně reakce je 60 až 80 °C. Je-li teplota nižší, je reakční průběh příliš pomalý. Je-li teplota reakce vyšší, dochází k tvorbě nežádoucích vedlejších produktů, převážně k produktům obsahujícím amidové skupiny. Po utišení první exotermní reakce je reakční směs míchána při reakční teplotě dalších cca 30 minut za účelem úplného proreagování výchozích surovin.

Teplota reakční směsi je potom zvýšena na 100 až 170 °C (v závislosti na chemickém složení glycidylesteru vzorce II), s výhodou však na 110 až 140 °C, a přikape se další 1 mol sloučeniny obecného vzorce II. Reaktivita meziprojektu, obsahujícího stericky bráněnou sekundární aminovou skupinu, je podstatně nižší než reaktivita primárního aminu, tepelné zabarvení reakce je nevýznamné, a proto je nutné v tomto stupni reakční směs přehřívát. Nakonec je reakční produkt zahříván za míchání 30 až 60 minut. a ochlazen. Sloučeniny obecného vzorce I jsou viskózní kapaliny, nerozpustné ve vodě, dobře rozpustné v organických rozpouštědlech, např. v alkoholech, uhlovodících, tetrahydrofuranu, dioxanu, dimethylformamidu, dimethylsulfoxidu, chlorovaných rozpouštědlech a dalších.

Výchozí suroviny pro výrobu sloučenin obecného vzorce I jsou vesměs komerčně dobře dostupné. Mohou být buď získány z přírodních zdrojů, nebo připraveny synteticky. Obecně, přírodní materiály používané pro přípravu glycidylesterů obecného vzorce II jsou směsi mastných kyselin s různě dlouhými alifatickými řetězci. Z glycidylesterů obecného vzorce II jsou nejvýhodnější glycidylkaprinát, glycidyllaurát, glycidylmyristát, glycidylpalmitát, glycidylstearát a glycidyly směsných mastných kyselin, jako např. kyseliny kokosového oleje ($C_8 - C_{18}$), kyseliny palmojádra ($C_8 - C_{18}$) aj. Dále jsou vhodné glycidylestery vyšších mastných nenasycených kyselin, jako kyseliny olejové, linaloové apod.

Z primárních aminů lze s výhodou použít 2-aminoethanol, 2-aminopropanol, 3-aminopropanol, 1-amino-2-propanol, 2-aminobutanol, 3-amino-2-butanol, 3-aminobutanol, 4-aminobutanol.

Pro přípravu sloučenin obecného vzorce I určených pro technické účely lze použít surové glycidylestery obecného vzorce II, připravené některým ze známých postupů reakcí alkalických solí mastných kyselin, resp. reakcí samotných kyselin, s přebytkem epichlorhydrinu, katalysované kvartérními aminovými solemi. Pro přípravu čistých sloučenin obecného vzorce I je výhodné glycidylestery obecného vzorce II před reakcí čistit. Glycidylestery nižších mastných kyselin jsou kapaliny a lze je destilovat, glycidylestery odvozené od vyšších mastných kyselin jsou pevné látky a je možné je krystalovat z organických rozpouštědel, s výhodou za nižší teploty.

Průběh reakce glycidylesterů mastných kyselin obecného vzorce II lze sledovat spektrálně pomocí infračervených spekter (IČ). Epoxidová skupina glycidylesteru má v IČ spektru dvě středně silné frekvence u 860 a 910 cm^{-1} . V průběhu reakce při otevírání epoxidového kruhu tyto frekvence mizí a současně vzniká nový široký pás u 3 380 cm^{-1} , odpovídající hydroxylovým skupinám. Ve většině případů vedle otevírání epoxidového kruhu atakem aminoalkanolu probíhá v malé míře i vedlejší reakce. Je způsobena reakcí aminu s esterovou skupinou glycidylesteru a produktem reakce jsou sloučeniny s amidovou skupinou, která má v IČ spektru charakteristickou frekvenci u 1 620 cm^{-1} . Množství těchto vedlejších produktů je dáno podmínkami, při kterých je prováděn první stupeň reakce. Čím je teplota reakční

směsi vyšší, tím více vzniká těchto nežádoucích látek. Jedním z takových vedlejších produktů může být amid obecného vzorce IV,



kde R a R_1 mají shora uvedený význam.

Reakci glycidylesterů mastných kyselin obecného vzorce II s primárními aminy lze provádět i v prostředí organických rozpouštědel, např. acetenu, dioxanu, demthylformamidu, dimethylsulfoxidu a jiných aprotických rozpouštědlech. Rozpouštědla mohou mít pozitivní vliv na průběh reakce prvního stupně a čistotu konečného produktu, hlavně s ohledem na množství vedlejších produktů amidového typu. Práce s hořlavými rozpouštědly však vyžaduje dodržování bezpečnostních předpisů pro práci s hořlavinami a rovněž tak izolace produktu kladě vyšší nároky na vynaloženou lidskou práci a je energeticky náročnější.

V dalším bude formou příkladů blíže objasněna podstata vynálezu. Následující příklady provedení slouží pro ilustraci podstaty vynálezu a jejich počet a obsah nikterak neomezje jeho šíři.

Příklad 1

11,4 g glycidylesteru kyseliny 2,2-dimethyloktanové bylo pozvolna přikapáváno za míchání k 3,05 g 2-aminoethanolu při 60 °C. Po skončení přidávání byla směs 30 minut míchána při reakční teplotě a potom teplota zvýšena na 110 °C a pozvolna přidáno za míchání dalších 11,4 g glycidylesteru kyseliny 2,2-dimethyloktanové. Nakonec byla reakční směs míchána 30 minut při 120 °C. Po ochlazení byla získána slabě nahnědlá sloučenina obecného vzorce I ($\text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ve formě viskózní kapaliny. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 380 (OH), 1 724 (COO-esteru) cm^{-1} .

Příklad 2

61 g glycidylesteru kyseliny kokosového oleje bylo přikapáno za míchání k 11,2 g 2-aminoethanolu při 80 °C. Po 30 minutách míchání při této teplotě byla reakční teplota zvýšena na 110 °C a přikapáno za míchání dalších 61 g glycidylesteru kyseliny kokosového oleje. Po skončení reakce byla reakční směs zahřívána 30 minut při teplotě 120 °C a ochlazená. Produkt obecného vzorce I ($\text{R}=\text{směs alifatických zbytků mastných kyselin s } \text{C}_8 \text{ až } \text{C}_{18}$) byl získán jako medově zbarvená viskózní kapalina. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 360 (OH), 1 735 (COO-esteru), 1 620 (CONH-amidu) cm^{-1} .

Příklad 3

Reakce byla provedena analogicky jako v příkladu 2, jen s tím rozdílem, že místo glycidylesteru kyseliny kokosového oleje byl použit glycidyllaurát a teplota prvního stupně reakce byla snížena na 60 °C. Produkt obecného vzorce I ($\text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$) byl izolován jako medově zbarvená viskózní kapalina. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 390 (OH), 1 735 (COO-esteru), 1 622 (CONH-amidu) cm^{-1} .

Příklad 4

Reakční postup byl stejný jako v příkladu 1, jen s tím rozdílem, že jako glycidylester byl použit glycidylester kyseliny olejové a teplota reakční směsi v druhém stupni byla 120 °C. Po skončení reakce byla směs míchána 60 minut při 130 °C. Produkt obecného vzorce I ($\text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7$) byl po ochlazení získán jako medovitá kapalina. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 890 (OH), 1 740 (COO-esteru), 1 620 (CONH-amidu) cm^{-1} .

Příklad 5

Postup přípravy byl stejný jako v příkladu 2, jen s tím rozdílem, že místo 11,2 g 2-aminoethanolu bylo použito 16,35 g 1-hydroxy-4-butylaminu. Produkt obecného vzorce I ($R =$ směs alifatických zbytků mastných kyselin s C_8 až C_{18} , $R_1 = CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$) byl izolován jako medově zbarvená viskózní kapalina. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 365 (OH), 1 732 (COO-esteru), 1 621 (CO-NH-amidu) cm^{-1} .

Příklad 6

Postup přípravy byl stejný jako v příkladu 2, jen s tím rozdílem, že místo 11,2 g 2-aminoethanolu bylo použito 13,18 g 1-hydroxy-3-propylaminu. Produkt obecného vzorce I ($R =$ směs alifatických zbytků mastných kyselin s C_8 až C_{18} , $R_1 = CH_2-CH_2-CH_2-OH$) představoval světle hnědě zbarvenou viskózní kapalinu. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 370 (OH), 1 735 (COO-esteru), 1 620 (CO-NH-amidu) cm^{-1} .

Příklad 7

Postup přípravy byl stejný jako v příkladu 2, jen s tím rozdílem, že místo 11,2 g 2-aminoethanolu byl použit 2-amino-1-propanol. Produkt obecného vzorce I ($R =$ směs alifatických zbytků mastných kyselin s C_8 až C_{18} , $R_1 = CH_3-CH-CH_2OH$) byl izolován jako medově zbarvená viskózní kapalina. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 360 (OH), 1 728 (COO-esteru), 1 625 (CO-NH-amidu) cm^{-1} .

Příklad 8

Postup přípravy byl stejný jako v příkladu 2, jen s tím rozdílem, že místo 11,2 g 2-aminoethanolu byl použit 1-amino-2-propanol. Produkt obecného vzorce I ($R =$ směs alifatických zbytků mastných kyselin s C_8 až C_{18} , $R_1 = CH_2-CH(OH)-CH_3$) byl izolován jako medově zbarvená viskózní kapalina. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 363 (OH), 1 730 (COO-esteru), 1 620 (CO-NH-amidu) cm^{-1} .

Příklad 9

Postup přípravy byl stejný jako v příkladu 2, jen s tím rozdílem, že místo 11,2 g 2-aminoethanolu byl použit 2-amino-1-butanol. Produkt obecného vzorce I ($R =$ směs alifatických zbytků mastných kyselin s C_8 až C_{18} , $R_1 = CH_3-CH_2-CH-CH_2OH$) byl izolován jako medově zbarvená viskózní kapalina. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 367 (OH), 1 731 (COO-esteru), 1 623 (CO-NH-amidu) cm^{-1} .

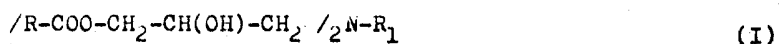
Příklad 10

Postup přípravy byl stejný jako v příkladu 2, je s tím rozdílem, že místo 11,2 g 2-aminoethanolu byl použit 3-amino-1-butanol. Produkt obecného vzorce I ($R =$ směs alifatických zbytků mastných kyselin s C_8 až C_{18} , $R_1 = CH_3-CH-CH_2-CH_2(OH)$) byl izolován jako medově zbarvená viskózní kapalina. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 362 (OH), 1 730 (COO-esteru), 1 621 (CO-NH-amidu) cm^{-1} .

Postup přípravy byl stejný jako v příkladu 2, jen s tím rozdílem, že místo 11,2 g 2-aminoethanolu byl použit 3-amino-2-butanol. Produkt obecného vzorce I ($R =$ směs alifatických zbytků mastných kyselin s C_8 až C_{18} , $R_1 = CH_3-CH-CH(OH)-CH_3$) byl izolován jako medově zbarvená viskózní kapalina. IČ (kapilárně mezi KBr okénky) 3 364 (OH), 1 733 (COO-esteru), 1 622 (CO-NH-amidu) cm^{-1} .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. N,N-bis(3-acyloxy-2-hydroxypropyl)- ω -aminoalkanoly obecného vzorce I,



kde R představuje alkylový nebo alkenylový zbytek s 8 až 18 uhlíkovými atomy v lineárním nebo rozvětveném hlavním řetězci a R_1 je 2-hydroxyethyl, 3-hydroxy-1-propyl, 1-hydroxy-2-propyl, 2-hydroxy-1-propyl, 1-hydroxy-2-butyl, 1-hydroxy-3-butyl, 1-hydroxy-4-butyl, 2-hydroxy-3-butyl.

2. Způsob výroby N,N-bis(3-acyloxy-2-hydroxypropyl)- ω -aminoalkanolů obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačený tím, že se 1 mol sloučeniny obecného vzorce II,



kde R_1 má shora uvedený význam, nechá reagovat s 1 molem primárního aminu obecného vzorce III,



kde R_1 má shora uvedený význam, při teplotě 40 až 100 °C, s výhodou při 60 až 80 °C, a takto vzniklý meziprodukt se nechá reagovat s dalším 1 molem sloučeniny obecného vzorce II při teplotě 100 až 170 °C, s výhodou při 110 až 140 °C, načež se produkt izoluje.