



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206892

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 27 06 79

(21) (PV 4426-79)

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 01 06 84

(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.

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 kvartérními amoniovými 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 uvedené jednoduché 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 stabilní a při přípravě glycidylesterů z větší části podlé-

hají 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. uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu lithného, sodného nebo draselného a 0,05 až 3,0 % hm. terciárních aminů o molekulové hmotnosti 59 až 438 a počtu atomů uhlíku v molekule 3 až 30, jako triethylaminu, benzyldiethylaminu, trietanolaminu, nebo hydroxidů nebo solí, např. halogenidů, uhličitanů, tetraalkylamonie s alkyly C₁ až C₂₀ nebo trialkylbenzylamonie s alkyly C₁ až C₂₀ nebo betainů s obsahem nejvýše 10 metylenových skupin v molekule, vztaženo na hmotnost uvedených solí polymerních mastných kyselin.

Reakce se provádí tak, že se práškovité sodné nebo draselné soli polymerních mastných kyselin mísí s epichlorhydrinem v molárním poměru kar-

boxylových aniontů k epichlorhydrinu 1 : 10 až 20, přidá se směs katalyzátorů a při teplotě 90 až 120 °C se nechá kvantitativně proběhnout reakce. Doba reakce je obvykle v závislosti na reakční teplotě a množství katalyzátorů, 4 až 10 h. Po skončení reakce se směs ochladí a filtrací se oddělí pevné podíly, tvořené převážně vyloučeným chlorem sodným. Z čirého filtrátu se destilací oddělí 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 kyselin nepřevyšuje 5 % hm., obsah dimerních kyselin je 1 až 95 % hm. a obsah polymerních kyselin 3 až 95 % hm. Příslušné alkalické soli se připravují známými způsoby, nejčastěji reakcí hydroxidu nebo uhličitany alkalického kovu s polymerními mastnými kyselinami a vysušením vzniklého roztoku mýdla. Z katalyzátorů se používají uhličitany nebo hydrogenuhličitany sodné, draselné nebo lithné, dále triethylamin, benzyldiethylamin, benzyldimethylamin, trietanolamin, dále hydroxidy, halogenidy, uhličitany a jiné soli odvozené od tetraalkylamoníu s alkyly o počtu atomů uhlíku v řetězci 1 až 20, trialkylbenzylamoníu nebo betainy s obsahem nejvýše 10 metylenových skupin v molekule a další.

Způsobem podle vynálezu se připraví glycidylestery polymerních mastných kyselin s minimálním obsahem produktů vzniklých polymerací glycidyllových skupin. Dosahované obsahy epoxidových skupin se pohybují v rozmezí 0,245 až 0,270 epoxyeqv./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 sestávající z 210 g dvojsodné soli dimerní mastné kyseliny o střední molekulové hmotnosti 609, obsahující 1,5 % hmot. monomerních kyselin a 3,5 % hmot. trimerních kyselin, přidá se 894 g epichlorhydrinu a 70 g cyklohexanu. Za míchání se přidá 1,10 g n-hexadecyltrimethylamoniumbromidu a 2,20 g uhličitany sodného. Při teplotě 108 až 110 °C se nechá reakce probíhat 5 až 5,5 hodiny do vymizení volných skupin -COONa. Současně s reakcí se azeotropicky oddestilují zbytky vlhkosti obsažené v reakční směsi. Reakční směs se ochladí na 25 °C a filtrací zbaví vyloučené soli. Přebytečný epichlorhydrin se oddělí destilací za sníženého tlaku,

nejlépe na filmové odparce s padajícím filmem. Získá se 215 g (91,7 % teorie) diglycidylesteru dimerních mastných kyselin o viskozitě 312 mPa.s/25 °C, obsahu 0,85 % chloru a 0,2573 epoxyeqv./100 g (tj. 88,94 % 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, dále 42 molů epichlorhydrinu, 18,6 g hydrogenuhličitany draselného, 28,1 g dilaurylmetylbenzylamoniumbromidu a 100 g cyklohexanu. Při teplotě 105 až 108 °C se nechá směs reagovat po dobu 6 až 7 hodin do vymizení volných skupin -COOK. Reakční směs se ochladí na 20 až 25 °C se dále se postupuje podle příkladu 1. Produkt má viskozitu 623 mPa.s/25 °C, obsah chloru 0,78 % a obsah epoxyskupin 0,267 epoxyeqv./100 g (tj. 92,3 % teorie).

Příklad 3

Do aparatury popsané v příkladu 1 se předloží 205 g dvojsodné soli dimerní mastné kyseliny o střední molekulové hmotnosti 595, obsahující 0,7 % hm. polymerních mastných kyselin a pouze stopy monomerních mastných kyselin. Přidá se 850 g epichlorhydrinu a 80 g benzenu. Za míchání se přidá 0,3 g bezvodého uhličitany lithného a 0,7 g katalyzátoru (viz tabulku). Při teplotě 106 až 108 °C se reakce nechá probíhat za intenzivního míchání do vymizení volných skupin -COONa, což je přibližně 6 až 6,5 hodiny. Reakční směs se ochladí na 25 °C a filtrací se odstraní vyloučené soli. Benzen a přebytečný epichlorhydrin se odstraní destilací za sníženého tlaku, nejlépe na filmové odparce. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce (Teoretický výtěžek je 207,9 g.)

Tabulka

Katalyzátor	Výtěžek produktu (g)	Parametry produktu		
		epoxyeqv./100 g	viskozita (mPa.s/25 °C)	obsah chloru (%)
benzyldimethylamin	193	0,252	411	0,91
trietanolamin	197	0,268	314	0,76
betain kyseliny				
N-trimethylamino- octové	196	0,269	317	0,82
laurylmetyletyl- propylamonium- hydroxid	197	0,269	318	0,77
cetyltrimetyl- amoniumhydroxid	196	0,266	315	0,68
benzyldecyletylmetyl- amoniumkarbonát	198	0,270	315	0,76

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 bazických katalyzátorů, vyznačený tím, že se reakce provádí v přítomnosti 0,05 až 3,0 % hm. uhličitanu nebo hydrogenuhličitanu lithného, sodného nebo draselného a 0,05 až

3,0 % hm. terciárních aminů o molekulové hmotnosti 59 až 438 a počtu atomů uhlíku v molekule 3 až 30, nebo hydroxidů, halogenidů nebo uhličitanů tetraalkylamoníu s alkyly C_1 až C_{20} nebo trialkylbenzylamoníu s alkyly C_1 až C_{20} nebo betainů s obsahem nejvýše 10 metylenových skupin v molekule, vztaženo na hmotnost uvedených solí polymerních mastných kyselin.