



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2014102706/04, 02.06.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
02.06.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
11.06.2009 EP 09075264.3

Номер и дата приоритета первоначальной заявки,  
из которой данная заявка выделена:  
2012100273 11.06.2009

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2015 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 20.08.2015 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 6433217 B1, 13.08.2002. WO  
2009000839 A1, 31.12.2008. SU 431162 A1,  
05.06.1974. JP 57203077 A, 13.12.1982. JP  
57130980 A, 13.08.1982

Адрес для переписки:

109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО  
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

**ГУМАН Ян (ВЕ),  
РЕНС Сандра (ВЕ),  
ВАН'Т САНД Роберт (ВЕ)**

(73) Патентообладатель(и):

**ХЕКСИОН ИНК. (US)**

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ РАЗВЕТВЛЕННЫХ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения глицидилового эфира разветвленной монокарбоновой кислоты, включающему взаимодействие алифатической монокарбоновой кислоты формулы  $R^1R^2R^3\text{CCOON}$ , в которой  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  каждый независимо означает алкильный радикал нормальной или разветвленной структуры, содержащий 1-20 атомов углерода, и эпоксиалкилгалида, содержащего 3-13 атомов углерода, в присутствии катализатора, в котором эпоксиалкилгалид вступает в реакцию связывания с алифатической монокарбоновой кислотой для образования промежуточного продукта реакции, содержащего галогидрин, при мольном соотношении между эпоксиалкилгалидом и алифатической монокарбоновой кислотой от более 1 до не более чем 1,5; эпоксиалкилгалид

добавляют к алифатической монокарбоновой кислоте с соответствующим охлаждением реагентов или реакционной смеси, так чтобы температура реакционной смеси постоянно находилась в диапазоне от 55 до менее 80°C, и чтобы эпоксиалкилгалид и алифатическая монокарбоновая кислота взаимодействовали при температуре от 55 до 80°C, непрореагировавший эпоксиалкилгалид оставляют в продукте реакции путем отказа от проведения дистилляции, и затем с продуктом реакции проводят реакцию замыкания цикла при условии, что катализатор выбирают из группы, состоящей из гидроксидов щелочных металлов, карбонатов щелочных металлов, гидроксидов щелочноземельных металлов, алколюлятов щелочных или щелочноземельных металлов; солей аммония и солей фосфония. Эффективный способ позволяет

получать целевые продукты с высоким выходом.

19 з.п. ф-лы, 4 пр.

R U 2 5 6 0 8 7 7 C 2

R U 2 5 6 0 8 7 7 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014102706/04, 02.06.2010**(24) Effective date for property rights:  
**02.06.2010**

Priority:

(30) Convention priority:  
**11.06.2009 EP 09075264.3**Number and date of priority of the initial application,  
from which the given application is allocated:  
**2012100273 11.06.2009**(43) Application published: **27.06.2015** Bull. № 18(45) Date of publication: **20.08.2015** Bull. № 23

Mail address:

**109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"**

(72) Inventor(s):

**GUMAN Jan (BE),  
RENS Sandra (BE),  
VAN'T SAND Robert (BE)**

(73) Proprietor(s):

**KhEKSION INK. (US)**(54) **METHOD OF PRODUCING GLYCIDAL ESTERS OF BRANCHED MONOCARBOXYLIC ACIDS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing a glycidal ester of a branched monocarboxylic acid, which includes reacting an aliphatic monocarboxylic acid of formula  $R^1R^2R^3CCOOH$ , wherein  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  each independently denote an alkyl radical with a normal or branched structure containing 1-20 carbon atoms, and an epoxy alkyl halide containing 3-13 carbon atoms, the presence of a catalyst, wherein the epoxy alkyl halide enters into a coupling reaction with the aliphatic monocarboxylic acid to form an intermediate reaction product containing a halohydrin, with molar ratio between the epoxy alkyl halide and the aliphatic monocarboxylic acid of more than 1 to not more than 1.5; the epoxy alkyl halide is added to the aliphatic

monocarboxylic acid, while cooling the reactants or the reaction mixture such that the temperature of the reaction mixture is constantly in the range of 55°C to less than 80°C, and such that the epoxy alkyl halide and aliphatic monocarboxylic acid react at a temperature of 55°C to 80°C, the unreacted epoxy alkyl halide is left in the reaction product by avoiding distillation, and the reaction product undergoes a cyclisation reaction under the condition that the catalyst is selected from a group consisting of alkali metal hydroxides, alkali metal carbonates, alkali-earth metal hydroxides, alcoholates of alkali or alkali-earth metals; ammonium salts and phosphonium salts.

EFFECT: efficient method which enables to obtain end products with high output.

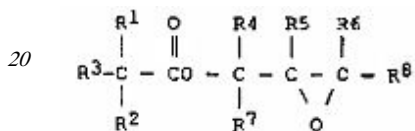
20 cl, 4 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения глицидиловых сложных эфиров взаимодействием карбоновой кислоты, в частности вторичной или третичной разветвленной монокарбоновой кислоты (альфа-разветвленная или альфа, альфа-диалкилкарбоновая кислота), содержащей по меньшей мере 5 атомов углерода, и эпоксиалкилгалида, то есть соединения, имеющего оксирановую группу, которая непосредственно связана с алифатическим атомом углерода, связанным с атомом галогена, в присутствии катализатора. В частности, настоящее изобретение относится к способу получения глицидиловых эфиров  $\alpha$ -разветвленных монокарбоновых кислот, содержащих 5-20 атомов углерода и предпочтительно 9-13 атомов углерода.

Уровень техники

Глицидиловые эфиры  $\alpha$ -разветвленных монокарбоновых кислот применимы для получения эпоксидных, акриловых полиэфирных и алкидных смол непосредственно или же через промежуточные продукты, такие как аддукты с аминами (мет)акриловой кислоты, полиспирты и поликислоты, или как активные разбавители для получения термореактивных акриловых, эпоксиполиэфирных и/или уретановых красок и покрытий. В частности, интерес представляют глицидиловые эфиры алифатических монокарбоновых кислот, представленные формулой



(1)

в которой  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  каждый представляет одинаковые или различные алкильные радикалы нормальной или разветвленной структуры, содержащие 1-20 атомов углерода, и  $R^4$ - $R^8$  каждый представляет водород или гидрокарбильную группу, содержащую 1-3 атома углерода. Более предпочтительным продуктом является продукт, в котором  $R^1$ - $R^3$  каждый является алкильной группой, содержащей в общей сумме 3-18 атомов углерода и  $R^4$ - $R^8$  каждый является водородом, например, продукт реакции неodeкановой кислоты ( $R^1+R^2+R^3=C8$ ) и эпихлоргидрина.

Хорошо известно получение эпоксидных сложных эфиров или так называемых глицидиловых эфиров взаимодействием моно- или поликарбоновой кислоты с эпоксиалкилгалидом, таким как эпихлоргидрин. Такой способ может быть выполнен за одну стадию с использованием соли щелочного металла и кислоты, как раскрыто в US 3178454. Необходимо понимать, однако, что многие из кислот, превращаемых в глицидиловые сложные эфиры, являются кислотами, дающими мыла, что осложняет осуществление способа. Осложнения происходят из-за вспенивания в воде. Кроме того, есть проблемы с комкованием и перемешиванием из-за высокой вязкости мыльного геля. Описываемое изобретение не относится к способу, использующему соль металла и кислоты.

Эпоксидные сложные эфиры также могут быть получены реакцией карбоновой кислоты с эпоксиалкилгалидом. Эта реакция включает присоединение эпоксиалкилгалида к кислотной группе, посредством чего образуется интермедиат галогидриновый эфир. Она затем продолжается второй стадией, включающей реакцию замыкания цикла (DHC). Как правило, реакция затем сопровождается одной или большим числом последующих обработок (ADHC) для удаления всех остающихся галоген-содержащих функциональных групп.

В US 3075999 описан способ получения глицидиловых эфиров жирных кислот. Он включает контактирование кислоты с избытком эпоксиалкилгалида (незамещенный 1-гало-2,3-эпоксиалкан с 3-13 атомами углерода), в присутствии катализатора при температуре 70-117°C (точка кипения эпихлоргидрина), при добавлении водного раствора щелочного соединения. Предпочтительным катализатором является бромид тетраметиламмония, и предпочтительным эпоксиалкилгалидом является эпихлоргидрин (ECH). Отношение эквивалентов ECH к кислоте может составлять 15:1-2:1. В обычном эксперименте используют десятикратный избыток ECH в пересчете на кислоту. Эквимолярное количество гидроксида калия добавляют при кипячении с обратным холодильником и избыток ECH и воду отделяют. Содержание эпоксидных групп (EGC) в продуктах, полученных этим способом, составляет около 0,25 эквивалента/100 г. Это соответствует чистоте около 87,5% (рассчитана делением фактического количества EGC на теоретическое EGC, умноженное на 100%). Они получают с приемлемым высоким выходом 97% (рассчитан делением числа молей продукта на число молей кислоты, умноженное на 100%). Хотя этому процессу более 40 лет, он остается очень привлекательным из-за его простоты. Например, водная фаза может быть легко отделена от дистиллята и избыток ECH может быть легко снова использован без необходимости в дополнительных стадиях дистилляции и т.д. С другой стороны, EGC и, следовательно, чистота являются низкими. Представляется возможным улучшить EGC очисткой продукта, но это приводит к ухудшению выхода.

Поэтому целью настоящего изобретения является нахождение способа, подобного способу US 3075999, но который дает глицидиловые эфиры разветвленных монокарбоновых кислот со значительно более высоким EGC, другими словами с чистотой по меньшей мере 93,5%, предпочтительно по меньшей мере 94% и с выходом, который составляет по меньшей мере 95%, предпочтительно по меньшей мере 98% относительно исходной жирной кислоты.

В CN 101245053 раскрыт способ получения глицидилового эфира неодекановой кислоты. Процесс включает добавление по каплям неодекановой кислоты (смесь, состоящая в основном из 2-этил-2,5-диметилгексановой) в смесь ECH, гидроксида натрия и катализатора, которая нагрета до 90°C. В этой ссылке указано, что реакционный цикл является коротким, выход реакции высоким и выход должен быть около 86 процентов. Однако после исследования этого способа авторы настоящего изобретения установили, что способ получения не лучше, чем старый процесс ссылки US'999. Таким образом, несмотря на все недавние разработки, остается потребность в улучшении способа получения глицидиловых эфиров разветвленных монокарбоновых кислот.

Примечательно, что в WO 00/17179, описан процесс получения глицидиловых эфиров альфа-разветвленных монокарбоновых кислот с более высоким EGC. Снова эпоксиалкилгалид используют с мольным избытком (2-20, предпочтительно 3-20, в пересчете на кислоту). Реакцию проводят в присутствии растворителя и при температуре 30-110°C, предпочтительно при 65-95°C. Может быть использован широкий диапазон катализаторов, включая гидроксиды щелочных металлов, карбонаты щелочных металлов, гидроксиды щелочноземельных металлов, алкоголяты щелочных или щелочноземельных металлов; соли аммония; и галиды фосфония, предпочтительными являются гидроксиды щелочных металлов и алканоаты щелочных металлов. Растворитель, предпочтительно алканол, используют для обеспечения растворения катализатора стадии (а). Например, в примере 1 этой ссылки, глицидиловый эфир получают с EGC 4210 ммоль/кг (то есть чистота 96,2%) с 96% выходом, используя

процесс, включающий изопропиловый спирт в качестве растворителя и четырехкратный избыток ECH. Сначала добавляют NaOH в незначительном количестве с последующим охлаждением и разделением фаз. После последующего прибавления щелочи продукт реакции разделяют снова на водную фазу и органическую фазу. Из этой фазы избыток ECH удаляют перегонкой с паром и продукт обрабатывают раствором NaOH для превращения оставшегося гидролизуемого хлора. Органическую фазу промывают несколько раз водой, после чего органическую фазу перегоняют с паром и высушивают. Без промывки, как показано в примере 2 этой ссылки, увеличивается содержание гидролизуемого хлора. Без растворителя, как показано в сравнительном примере (a) этой ссылки, содержание гидролизуемого хлора выше даже более чем в 5 раз, тогда как EGC составляет только 2675 ммоль/кг. Поэтому из этой ссылки кажется, что растворитель является необходимым для достижения высокого EGC.

Эта ссылка, однако, умалчивает аспект, относящийся к удалению растворителя и затратам энергии на дистилляцию указанного растворителя. Примечательно, что как показано в примерах 6-11, использование гидроксида кальция, хлорида тетраметиламмония (ТМАС) или йодида этилтрифенилфосфония приводит к большим количествам остаточной кислоты и ее соли; поэтому глицидиловый сложный эфир должен образовываться в очень ограниченных количествах, если подобное образование происходит вообще. Недостаток этого процесса заключается в том, что требуется растворитель, который затем должен быть удален во ходе процесса. Цель настоящего изобретения, с другой стороны, состоит в том, чтобы улучшить процесс US 3075999 и достигнуть EGC подобного WO 00/17179, но без использования растворителя, который неблагоприятно влияет на экономическую сторону процесса.

В CN 101085764 раскрыт метод синтеза глицидного глицирида (метил)акриловой кислоты. В качестве исходного материала берут (метил)глицирид и приводят во взаимодействие с эпихлоргидрином для открытия цикла и этерификации под действием катализатора и ингибитора. Затем выполняют реакцию замыкания цикла с едким натром для получения глицидного глицирида (метил)акриловой кислоты. Преимущества этого метода включают низкое потребление эпихлоргидрина, отсутствие использования органического растворителя во время реакции, малую длительность процесса, простоту осуществления, простоту внедрения в промышленность и небольшое экологическое загрязнение. Мольное отношение ECH к кислоте в реакции связывания составляет 1-1,4:1. Температура может меняться в интервале 60-100°C. Получают эпоксидное число 0,503 экв/100 г, что соответствует чистоте 71,4%. Поэтому довольно низким является EGC. Также довольно низкий выход: около 26%. Поэтому кажется, что процесс, используемый в этой ссылке, представляет небольшой интерес. Кроме того, эта ссылка не касается получения глицидиловых эфиров алифатических разветвленных монокарбоновых кислот, имеющих по меньшей мере 5 атомов углерода. Проблема чистоты и выхода в ссылку не обсуждается, и по существу не упоминаются никакие конкретные действия по получению эпоксидных эфиров с улучшенным EGC и с высоким выходом.

EP 822189 A относится к способу получения очищенного эпоксидного соединения. Так эпигалогидрин или 2-метилэпигалогидрин реагирует с соединением, имеющим в составе 2-4 карбоксильные группы или 1-3 амидо группы. Продукты получены с чистотой около 41% и выходом 92% (пример 1). Эта ссылка опять не касается получения глицидиловых эфиров алифатических разветвленных монокарбоновых кислот, имеющих по меньшей мере 5 атомов углерода. Проблема (относительно) низкого EGC не рассматривается. Таким образом, по существу не упомянуты никакие определенные

меры по получению эпоксидных эфиров с улучшенным EGC и с высоким выходом.

JP 2003171371 относится к способу получения альфа-моноразветвленных насыщенных карбоксильных глицидиловых эфиров. Альфа-моноразветвленный насыщенный карбоксильный глицидиловый эфир получают реакцией раскрытия цикла кислоты и эпигалогидрина в присутствии катализатора и реакцией замыкания цикла эфира галогидрина при использовании дегидрогалогенирующего средства. Весь избыток эпигалогидрина удаляют до обработки продукта дегидрогалогенирующим средством. Мольное отношение ECH к кислоте в реакции связывания составляет 1,5-5,0:1, во всех примерах используется ECH с мольным отношением более 1,5. Температура может 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65  
70  
75  
80  
85  
90  
95  
100  
105  
110  
115  
120  
125  
130  
135  
140  
145  
150  
155  
160  
165  
170  
175  
180  
185  
190  
195  
200  
205  
210  
215  
220  
225  
230  
235  
240  
245  
250  
255  
260  
265  
270  
275  
280  
285  
290  
295  
300  
305  
310  
315  
320  
325  
330  
335  
340  
345  
350  
355  
360  
365  
370  
375  
380  
385  
390  
395  
400  
405  
410  
415  
420  
425  
430  
435  
440  
445  
450  
455  
460  
465  
470  
475  
480  
485  
490  
495  
500  
505  
510  
515  
520  
525  
530  
535  
540  
545  
550  
555  
560  
565  
570  
575  
580  
585  
590  
595  
600  
605  
610  
615  
620  
625  
630  
635  
640  
645  
650  
655  
660  
665  
670  
675  
680  
685  
690  
695  
700  
705  
710  
715  
720  
725  
730  
735  
740  
745  
750  
755  
760  
765  
770  
775  
780  
785  
790  
795  
800  
805  
810  
815  
820  
825  
830  
835  
840  
845  
850  
855  
860  
865  
870  
875  
880  
885  
890  
895  
900  
905  
910  
915  
920  
925  
930  
935  
940  
945  
950  
955  
960  
965  
970  
975  
980  
985  
990  
995

меняться в пределах 30-120°C, тогда как в примерах используют температуру около 80°C. Хотя в этой заявке и рассматривается проблема нежелательных побочных реакций, все еще остается необходимость в дальнейшем улучшении, в частности, в том, что касается выхода и чистоты финального глицидилового сложного эфира.

EP 475238 A относится к глицидиловым эфирам моно- и поликарбоновых кислот, содержащих одну или более мезогенных групп, отверждаемым композициям и их отвержденным композициям. Эти глицидиловые сложные эфиры проявляют упорядочение молекулярных цепей в фазе расплава и/или в их улучшенных композициях. Эта морфология чувствительна к ориентации во время обработки, что может привести к улучшенным однонаправленным механическим свойствам. Так в примере F продукты 15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65  
70  
75  
80  
85  
90  
95  
100  
105  
110  
115  
120  
125  
130  
135  
140  
145  
150  
155  
160  
165  
170  
175  
180  
185  
190  
195  
200  
205  
210  
215  
220  
225  
230  
235  
240  
245  
250  
255  
260  
265  
270  
275  
280  
285  
290  
295  
300  
305  
310  
315  
320  
325  
330  
335  
340  
345  
350  
355  
360  
365  
370  
375  
380  
385  
390  
395  
400  
405  
410  
415  
420  
425  
430  
435  
440  
445  
450  
455  
460  
465  
470  
475  
480  
485  
490  
495  
500  
505  
510  
515  
520  
525  
530  
535  
540  
545  
550  
555  
560  
565  
570  
575  
580  
585  
590  
595  
600  
605  
610  
615  
620  
625  
630  
635  
640  
645  
650  
655  
660  
665  
670  
675  
680  
685  
690  
695  
700  
705  
710  
715  
720  
725  
730  
735  
740  
745  
750  
755  
760  
765  
770  
775  
780  
785  
790  
795  
800  
805  
810  
815  
820  
825  
830  
835  
840  
845  
850  
855  
860  
865  
870  
875  
880  
885  
890  
895  
900  
905  
910  
915  
920  
925  
930  
935  
940  
945  
950  
955  
960  
965  
970  
975  
980  
985  
990  
995

получены с чистотой около 73% и выходом около 74%. Эта ссылка не касается получения глицидиловых эфиров алифатических разветвленных монокарбоновых кислот, имеющих по меньшей мере 5 атомов углерода. Опять же, по существу не упомянуты определенные меры по получению эпоксидных сложных эфиров с улучшенным EGC и с высоким выходом.

Согласно DE 2127699 глицидиловые сложные эфиры, устойчивые к гидролизу, получены каталитической реакцией моно- и/или поликарбоновых кислот, содержащих по меньшей мере 1 карбоксильную группу, связанную с третичным или четвертичным С-атомом, и эпихлоргидрина, с использованием 1-1,15 моля эпихлоргидрина на 1 эквивалент карбоксильной группы, в воде в качестве реакционной среды, с последующей 25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65  
70  
75  
80  
85  
90  
95  
100  
105  
110  
115  
120  
125  
130  
135  
140  
145  
150  
155  
160  
165  
170  
175  
180  
185  
190  
195  
200  
205  
210  
215  
220  
225  
230  
235  
240  
245  
250  
255  
260  
265  
270  
275  
280  
285  
290  
295  
300  
305  
310  
315  
320  
325  
330  
335  
340  
345  
350  
355  
360  
365  
370  
375  
380  
385  
390  
395  
400  
405  
410  
415  
420  
425  
430  
435  
440  
445  
450  
455  
460  
465  
470  
475  
480  
485  
490  
495  
500  
505  
510  
515  
520  
525  
530  
535  
540  
545  
550  
555  
560  
565  
570  
575  
580  
585  
590  
595  
600  
605  
610  
615  
620  
625  
630  
635  
640  
645  
650  
655  
660  
665  
670  
675  
680  
685  
690  
695  
700  
705  
710  
715  
720  
725  
730  
735  
740  
745  
750  
755  
760  
765  
770  
775  
780  
785  
790  
795  
800  
805  
810  
815  
820  
825  
830  
835  
840  
845  
850  
855  
860  
865  
870  
875  
880  
885  
890  
895  
900  
905  
910  
915  
920  
925  
930  
935  
940  
945  
950  
955  
960  
965  
970  
975  
980  
985  
990  
995

обработкой водн. щелочью. Добавление эпихлоргидрина выполняют при температуре 80-110°C, тогда как в примерах используют температуру 96-105°C. EGC высокое, но снижен выход. В примере 4 достигнуто "Epoxidzahl (эпоксидное число)", равное 18,7. Это соответствует чистоте 98,7%. С другой стороны, выход составляет максимум 95% или вероятно ниже из-за стадий дистилляции.

Согласно JP 57203077 карбоновую кислоту и небольшой избыток эпихлоргидрина нагревают для проведения реакции образования сложного эфира хлоргидрина, затем непрореагировавший эпихлоргидрин извлекают в присутствии водной щелочи, и осуществляется реакция циклизации путем дегидрохлорированием для получения глицидилового эфира альфа-разветвленной насыщенной жирной кислоты. Более 40  
45  
50  
55  
60  
65  
70  
75  
80  
85  
90  
95  
100  
105  
110  
115  
120  
125  
130  
135  
140  
145  
150  
155  
160  
165  
170  
175  
180  
185  
190  
195  
200  
205  
210  
215  
220  
225  
230  
235  
240  
245  
250  
255  
260  
265  
270  
275  
280  
285  
290  
295  
300  
305  
310  
315  
320  
325  
330  
335  
340  
345  
350  
355  
360  
365  
370  
375  
380  
385  
390  
395  
400  
405  
410  
415  
420  
425  
430  
435  
440  
445  
450  
455  
460  
465  
470  
475  
480  
485  
490  
495  
500  
505  
510  
515  
520  
525  
530  
535  
540  
545  
550  
555  
560  
565  
570  
575  
580  
585  
590  
595  
600  
605  
610  
615  
620  
625  
630  
635  
640  
645  
650  
655  
660  
665  
670  
675  
680  
685  
690  
695  
700  
705  
710  
715  
720  
725  
730  
735  
740  
745  
750  
755  
760  
765  
770  
775  
780  
785  
790  
795  
800  
805  
810  
815  
820  
825  
830  
835  
840  
845  
850  
855  
860  
865  
870  
875  
880  
885  
890  
895  
900  
905  
910  
915  
920  
925  
930  
935  
940  
945  
950  
955  
960  
965  
970  
975  
980  
985  
990  
995

конкретно, небольшое количество водной щелочи добавляют к реакционной смеси и нагревают при пониженном давлении для превращения дихлоргидрина, побочного продукта, в эпихлоргидрин, который азеотропно отгоняют. Затем остающийся хлоргидрин объединяют с водной щелочью и нагревают для проведения циклизации дегидрохлорированием, чтобы получить названное вещество. Мольное отношение эпихлоргидрина к карбоновой кислоте в этих двух примерах составляет 1,3:1 и 1,5:1. Предпочтительная температура реакции связывания составляет 70-140°C, тогда как в примерах используют температуру 90 и 120°C. Указания по улучшению чистоты при высоком выходе не представлены.

В JP 57130980 получены эпоксиалкильные эфиры разветвленных карбоновых кислот формулы  $R^1R^2R^3C-COON$  с 3-6-кратным молярным количеством эпихлоргидрина (ECH) добавлением некоторого количества гидроксида щелочного металла к реакционной системе в три захода и извлечением избытка ECH перед третьей стадией реакции. По этой причине эта заявка на патент является довольно типичным представителем уровня техники, в котором используют избыток ECH.

GB 763559 является очень ранней ссылкой на получение глицидиловых сложных эфиров, описывающей процесс получения эпоксидного эфира карбоновой кислоты и одноатомного эпокси спирта, который включает нагревание карбоновой кислоты с по меньшей мере двумя эквивалентами эпоксимоногалоген-содержащего соединения, то есть ECH, в присутствии третичного амина или четвертичной соли или их смеси в качестве катализатора. Как можно было ожидать, не представлено никаких указаний на то, как улучшить чистоту при высоком выходе.

US 2992239 предлагает способ получения глицидилового эфира длинноцепочечной жирной кислоты, который включает: формирование смеси, содержащей расплавленную жирную кислоту с по меньшей мере десятью атомами углерода, карбонат щелочного металла, и галид четвертичного аммония в качестве катализатора с приближенными мольными отношениями 1,0:1,0-1,5:0,0025-0,01, соответственно; добавление к ней около 9-13 молей эпихлоргидрина на моль жирной кислоты; выдерживанием полученной смеси при температуре выше точки плавления жирной кислоты до по существу прекращения реакции, посредством чего образуется указанный сложный эфир и извлечение конечного глицидилового эфира указанной жирной кислоты из полученного раствора. Как и в вышеуказанных ссылках, не представлено никаких указаний на то, как улучшить чистоту при высоком выходе.

CN 1425729 относится к диглицидному эфиру пропиленилпимаровой кислоты. Таким образом, эта ссылка не относится к получению глицидиловых эфиров алифатических разветвленных монокарбоновых кислот, имеющих по меньшей мере 5 атомов углерода. Проблема (относительно) низкой чистоты и/или низкого выхода не решается.

US 6570028 описывают способ изготовления диглицидиловых эфиров альфа,альфа'-разветвленных дикарбоновых кислот, включающий (а) реакция альфа, альфа'-разветвленной дикарбоновой кислоты с галогензамещенным моноэпоксидом, таким как эпигалогидрин, с отношением эквивалентов кислотных групп 1,1-20 относительно альфа, альфа'-разветвленной дикарбоновой кислоты. Была достигнута чистота до 93%. Не были представлены указания, как улучшить чистоту и выход при получении глицидиловых эфиров алифатических разветвленных монокарбоновых кислот.

В US 3275583 использованы эпоксидные сложные эфиры формулы  $R^1R^2R^3COO(CH_2)_xCR^5/O\backslash CR^6R^7$  (где /O - представляет оксирановое кольцо). Эти эпоксиалкильные сложные эфиры могут быть получены взаимодействием, например, монокарбоновых кислот и ECH в стехиометрическом отношении для образования хлоргидрина, который затем можно обработать щелочными веществами, чтобы получить глицидиловый сложный эфир. В этой ссылке, с другой стороны, глицидиловые сложные эфиры получены из сырых карбоновых кислот, которые нейтрализованы гидроксидом натрия. Указания по улучшению чистоты и выхода не представлены.

DE 1219481 раскрывает получение глицидиловых эфиров мылообразующих, в частности димеризованных и/или тримеризованных жирных кислот. Они получены реакцией соответствующих жирных кислот с избытком эпигалогидрина при повышенных температурах (температура кипячения с обратным холодильником) в присутствии



третичного амина или соли четвертичного аммония как катализатора. Описаны продукты с чистотой до 84% при выходе 97% (пример 1). Опять же, указания по улучшению чистоты и выхода глицидилового эфира монокарбоновой кислоты не представлены.

5 Более поздний WO 2009/000839 раскрывает C9 глицидиловые эфиры алкановой кислоты и их применение. Согласно этому способу кислота реагирует с ECH в присутствии соли хрома. Отношение ECH может быть выбрано равным 0,9-2 моля, предпочтительно 1-1,5 моля в пересчете на кислоту. Реакцию выполняют в растворителе (ацетонитрил) при 82°C. Недостатком этой ссылки является необходимость включения

10 стадии удаления растворителя.

Несмотря на большое количество литературы по получению глицидиловых эфиров разветвленных монокарбоновых кислот и, несмотря на десятилетия получения указанных эфиров, остается необходимость в простом и улучшенном способе, в котором отсутствует необходимость в использовании дополнительных растворителей, в стадиях

15 рекуперации или очистки, и который позволяет получить указанные глицидиловые эфиры с очень высокой чистотой, то есть с чистотой более 93,5%, предпочтительно более 94% (что соответствует ECG около 4125 ммоль/кг или более) с выходом более 95%, предпочтительно более 98%. Эта цель была достигнута способом, обсужденным далее.

20 **Раскрытие изобретения**

Соответственно изобретение относится к способу получения глицидилового эфира разветвленной монокарбоновой кислоты взаимодействием алифатической монокарбоновой кислоты формулы  $R^1R^2R^3CCOON$ , в которой  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  каждый независимо представляет алкильный радикал нормальной или разветвленной структуры,

25 содержащий 1-20 атомов углерода, и эпоксиалкилгалида, содержащего 3-13 атомов углерода в присутствии катализатора, в котором

- эпоксиалкилгалид вступает в реакцию связывания с кислотой для образования промежуточного продукта реакции, содержащего галогидрин, в количестве, большем стехиометрического (например, предпочтительно в мольном отношении

30 эпоксиалкилгалида к кислоте 1,02:1-1,50:1),

- эпоксиалкилгалид добавляют к кислоте с соответствующим охлаждением реагентов и/или реакционной смеси для поддержания температуры реакционной смеси ниже 80°C, после чего эпоксиалкилгалид и кислота взаимодействуют при температуре ниже 80°C (предпочтительно при 55-75°C) в течение времени достаточного для снижения количества

35 кислоты до уровня ниже 2 мас.%, но не меньше 0,1 мас.%, в пересчете на исходное количество кислоты,

- необязательно удаляют весь избыток эпоксиалкилгалида из продукта реакции до реакции замыкания цикла,

- с продуктом реакции проводят реакцию замыкания цикла (DHC) и, необязательно,

40 одну или более последующих обработок (ADHC) для удаления всех оставшихся галогенсодержащих функциональных групп.

**Осуществление изобретения**

Карбоновая кислота может быть алифатической, циклоалифатической или гетероциклической кислотой. Предпочтительно кислота является вторичной или

45 третичной монокарбоновой кислотой (или их смесью) с одной или двумя алкильными группами, связанными с атомом углерода, который находится в альфа-положении относительно атома углерода карбоксильной группы. Обычно смеси глицидиловых эфиров разветвленных монокарбоновых кислот получают при применении

технических коммерчески доступных смесей  $\alpha$ -разветвленных монокарбокисильных изомеров. Эти кислоты могут иметь от 4 до около 20 атомов углерода в молекуле, и включают, например, пивалевую кислоту, 2-метилбутановую кислоту, изомасляную кислоту, изовалериановую кислоту, 2-метилпентановую кислоту, 2,4-  
 5 димейтлвалериановую кислоту, диэтилуксусную кислоту, циклогексанкарбоновую кислоту. Предпочтительными исходными материалами являются технические коммерчески доступные смеси "разветвленных" монокарбокисильных изомеров, такие как неоекановая кислота, 2-этилгексановая кислота или VERSATIC 9 или 10, или 13  
 10 кислота (VERSATIC - товарный знак) в качестве исходных материалов. Предпочтительно в качестве исходного материала используют кислоты VERSATIC с 9-11 атомами углерода.

Эпоксикалгалид является незамещенным 1-гало-2,3-эпоксикалканом с 3-13 атомами углерода. Предпочтительно это эпигалогидрин или 2-метилэпигалогидрин. Атом галогена предпочтительно является хлором или бромом. Более подходящим  
 15 эпоксиалкилгалидом является эпихлоргидрин.

Следует принять во внимание, что глицидиловый сложный эфир, полученный на последней стадии, кроме того может быть высушен, например, отгонкой или обработкой абсорбентами воды.

Способ согласно настоящему изобретению может быть выполнен или как  
 20 периодический или как непрерывный процесс.

В реакции связывания способа изобретения дополнительный растворитель не требуется и предпочтительно отсутствует. Хотя растворители использовались в известном уровне техники, как, например, в WO 00/17179, обсужденном выше,  
 25 использование растворителя оказывает отрицательное влияние на общие экономические показатели способа. Таким образом, энергия на дистилляцию, удаление и/или очистку растворителя в основном расходуется бесполезно.

Катализатор, используемый в способе настоящего изобретения, предпочтительно является гомогенным катализатором, не требующим растворителя. Катализатор может быть выбран из катализаторов известного уровня техники. Таким образом, он может  
 30 быть выбран из гидроксидов щелочных металлов, карбонатов щелочных металлов, гидроксидов щелочноземельных металлов, алколюлятов щелочных или щелочноземельных металлов, или солей аммония и, в особенности, гидроксидов или галидов формулы  $R', R'', R''', R''''N^+Y^-$ , где  $R', R''$  и  $R'''$  независимо друг от друга могут представлять алкильную группу с 1-16 атомами углерода, которые необязательно могут  
 35 быть замещены одной или большим числом гидроксильных групп, где  $R''''$  представляет алкильную группу с 1-16 атомами углерода, фенил или бензил, и где Y представляет гидроксил или галоген, например хлор, бром или йод. Также могут быть использованы соли фосфония и его ароматические производные, подобные йодиду этилтрифенилфосфония.

Предпочтительными катализаторами реакции связывания являются соли аммония и, в частности, гидроксиды или галиды формулы  $R', R'', R''', R''''N^+Y^-$ , где  $R^1, R^2$  и  $R^3$   
 40 независимо друг от друга могут представлять алкильные группы с 1-10 атомами углерода, и Y представляет хлор или бром. Наиболее предпочтительными катализаторами являются хлорид или бромид тетраметиламмония (ТМАС или ТМАВ).

Наиболее важно сохранять низкой температуру во время добавления эпоксиалкилгалида и во время последующей реакции, тогда как реакцию связывания продолжают время, достаточное для снижения количества свободной кислоты до менее  
 45 2 мас.%. Изобретатели установили, что чем больше присутствует свободной кислоты

в ходе последующей реакции замыкания цикла, тем больше образуется различных побочных продуктов. С другой стороны, если реакции позволяют протекать до содержания свободной кислоты менее чем 0,1 мас.%, часть промежуточного галогидрина, как установили авторы, уже превращается в побочные продукты.

5 Превращение галогидрина, как представляется, вызвано эффектом температуры реакции во время добавления эпоксиалкилгалида и самой реакции связывания, которая является экзотермической реакцией. Таким образом, сохраняя температуру низкой, то есть ниже 80°C, и предпочтительно ниже 75°C и более предпочтительно 70°C или ниже, можно в  
10 значительной мере избежать образования побочных продуктов. С другой стороны, чтобы началась реакция температура должна быть по меньшей мере равной окружающей. Более предпочтительно, чтобы получить приемлемую степень превращения температура должна составлять по меньшей мере 55°C, более предпочтительно по меньшей мере 60°C. Температуру можно регулировать внутренним  
15 охлаждением и внешним охлаждением реакционной смеси и/или добавлением предварительно охлажденного эпоксиалкилгалида. Хотя эпоксиалкилгалид может добавляться периодическими порциями, необходимость контроля температуры приводит к предпочтительности добавления реагента или большим числом порций, например, небольшими количествами, или непрерывно, и, кроме того, предпочтительно с  
20 небольшой скоростью добавления.

20 Должно быть использовано по меньшей мере стехиометрическое количество эпоксиалкилгалида. Количество выше стехиометрического имеет преимущество в ускорении реакции. С другой стороны, по завершении реакции связывания, весь остаточный эпоксиалкилгалид является отходом и источником побочных продуктов и примесей в последующей реакции замыкания цикла. Таким образом, предпочтительно  
25 удалить по существу весь остающийся эпоксиалкилгалид до реакции замыкания цикла. Эпоксиалкилгалид может быть удален, например, дистилляцией или подобными способами. Более предпочтительно, однако, сохранять количество эпоксиалкилгалида очень близким к стехиометрическому. Таким образом, количество эпоксиалкилгалида предпочтительно используют в мольном отношении эпоксиалкилгалида к кислоте,  
30 более 1, например по меньшей мере 1,01, более предпочтительно по меньшей мере 1,02, но не более 1,5, более предпочтительно не более 1,2, еще более предпочтительно не более 1,1.

Решающим на этой стадии реакции связывания является степень превращения кислоты в галогидрин, которая является функцией температуры реакции, соотношения количеств  
35 реагентов и продолжительности стадии реакции связывания. Как указано, степень превращения кислоты должна быть не более 2 мас.% кислоты, предпочтительно не более 0,65 мас.% остающейся кислоты. Реакция должна быть закончена до полного завершения, то есть до снижения количества остающейся кислоты ниже 0,1 мас.%,  
40 предпочтительно до снижения количества остающейся кислоты ниже 0,3 мас.%. При снижении остаточного содержания кислоты в пределах диапазона 2-0,1 мас.%, можно получать глицидиловые сложные эфиры с EGC около 4100 ммоль/кг или больше с высоким выходом. При снижении остаточного содержания кислоты в пределах  
45 предпочтительного диапазона 0,65-0,3 мас.% может быть достигнут EGC около 4135 ммоль/кг или больше, также с выходом 95% по кислоте. Это предполагает соответствующий контроль температуры, как описано выше, и удаление почти всего эпоксиалкилгалида до начала реакции замыкания цикла. Степень превращения легко может контролироваться, с использованием различных онлайн способов или анализом образцов, отобранных из реакционной смеси.

В лаборатории с обычным оборудованием на уровне 2 литрового масштаба с внутренним и внешним охлаждением, добавление эпоксиалкилгалида может быть выполнено за относительно короткий отрезок времени около 30 минут. За 2-6 часов может быть достигнута предпочтительная степень превращения с использованием 5 количеств реагентов, близких к стехиометрическим. В промышленном масштабе соответствующее охлаждение может быть более трудным; стадия добавления эпоксиалкилгалида может занять от около 30 мин до 5 часов, тогда как искомое превращение может занять 4-12 ч.

Как указано выше, процесс включает две стадии; реакция связывания и реакция 10 замыкания цикла для превращения промежуточного галогидрина в искомый глицидиловый сложный эфир. Эта вторая стадия способа может быть выполнена как в уровне техники. Таким образом, в реакциях замыкания цикла известного уровня техники предпочтительно используют относительно сильные и растворимые в воде гидроксиды или алкоголяты металлов. Эта так называемая реакция ДНС может быть 15 выполнена добавлением гидроксида щелочного металла или алканолата щелочного металла. Реакцию предпочтительно выполняют при температуре 50-90°C, и более предпочтительно 60-80°C. Соответственно реакция заканчивается в пределах периода 40-300 минут. Однако это опять-таки зависит от масштаба проведения реакции.

Авторы установили, что во время этой второй стадии способа могут образовываться 20 различные побочные продукты и различные примеси могут накапливаться в конечном продукте. Образование этих побочных продуктов и примесей может быть уменьшено при соблюдении условий стадии реакции связывания, как определено выше.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения соляной раствор, образующийся во время реакции замыкания цикла, может быть 25 полностью или частично удален, после чего продукт может быть подвергнут дополнительной последующей обработке.

Дополнительная последующая обработка может быть выполнена способами известного уровня техники. Эффект этой последующей обработки заключается в том, что содержание галогена эффективно уменьшается.

30 Гидроксиды или алканолаты щелочных металлов, которые могут быть использованы в вышеуказанных стадиях ДНС и АДНС, предпочтительно выбраны из гидроксида натрия или гидроксида калия, алканолата натрия с 1-6 атомами углерода, такого как изопропанолат натрия, или алкоголята калия. Наиболее предпочтительно используют гидроксид натрия или алканолат натрия с 1-6 атомами углерода.

35 На этих стадиях предпочтительно используют водный раствор гидроксида натрия с концентрацией 15-60 мас.% и более предпочтительно 20-50 мас.%. Следует принять во внимание, что согласно способу настоящего изобретения при необходимости после конечной стадии промывки может иметь место стадия сушки.

Неожиданно было установлено, что способ настоящего изобретения позволяет 40 получать очень чистые глицидиловые эфиры разветвленной монокарбоновой кислоты, то есть эфиры, содержащие менее 6 мас.% более тяжелых побочных продуктов и предпочтительно менее 5 мас.% и более предпочтительно менее 4 мас.%, которые показывают искомую улучшенную чистоту, и которые не нуждаются в переработке хвостов, например, дистилляцией для очистки, в то время как способ может быть 45 дополнительно охарактеризован очень высокой степенью превращения, выше 98% (относительно исходной карбоновой кислоты) и селективностью по галогензамещенному эпоксиду относительно искомого глицидилового сложного эфира.

Следующие эксперименты иллюстрируют настоящее изобретение. Используются

следующие сокращения:

ЕСН: Эпихлоргидрин

ТМАС: Хлорид тетраметиламмония

V10: Versatic 10 кислота, (товарный знак Hexion для неодекановой кислоты)

5 EGC: Содержание эпоксидных групп.

Содержание эпоксидных групп (EGC) (ISO 3001)

Анализ выполняют следующим образом. Взвешивают испытуемый образец (0,1-0,5 г) глицидилового сложного эфира с точностью до 0,1 мг в стакане на 150 мл. Добавляют 25 мл смеси дихлорметана (DCM) и ледяной уксусной кислоты (AA) 4/1 и растворяют 10 испытуемый образец с перемешиванием. При перемешивании добавляют 2,0±0,1 г бромида ацетилтриметиламмония и 4 капли раствора метилового фиолетового (100 мг индикатора на 100 мл AA). Титруют стандартным уксуснокислым раствором хлорной кислоты HClO<sub>4</sub> (0,1N) от синего (через сине-зеленый) до изумрудно-зеленого в конечной 15 точке. Количество использованной уксуснокислой хлорной кислоты определяет содержание эпоксидных групп.

EGC может быть вычислено следующим образом:

$EGC = 100 \times 1000 \times N$  умноженное на (V1-V0), разделенное на M1×NV  
где

EGC = содержание эпоксидных групп, ммоль/кг

20 V0 = объем раствора HClO<sub>4</sub>, пошедшего на холостую пробу, мл

V1 = объем раствора HClO<sub>4</sub>, пошедшего на определение, мл

N = нормальность HClO<sub>4</sub>

m1 = масса испытуемого образца, г

25 NV = содержание нелетучего вещества, определенное согласно ISO 3251, мас.%/мас.

Точные результаты могут быть получены при помощи автоматического оборудования для титрования.

Чистота может быть рассчитана делением EGC на теоретическое EGC, умноженное на 100%.

30 Выход рассчитывают делением числа молей продукта на число молей используемой исходной жирной кислоты, умножением на 100%.

Способ получения

Эксперименты выполняют в различных масштабах. В качестве примера подробно описан эксперимент в лабораторном масштабе. В качестве оборудования используют 35 лабораторный реактор, снабженный механической мешалкой, рубашкой для обогрева и соединением с дистилляционной колонной.

Пример 1: лабораторный масштаб

861 грамм (5 молей) V10 и 44 грамма (0,04 моля/моль кислоты) ТМАС (в виде 50% водного раствора) загружают в реактор и нагревают до 73°C, выключают нагревание. 40 Затем дозируют ЕСН в реактор, охлаждая реакционную среду до около 70°C. Скорость добавления сохраняют низкой, чтобы обеспечить соответствующее охлаждение. Всего 500 грамм ЕСН добавляют в течение около 5 часов (1,08 моль/моль кислоты).

Следовательно, время добавления является функцией эффективности охлаждения.

При сохранении температуры реакции около 70°C реакции позволяют пройти до 45 снижения содержания кислоты до около 0,3 мас.%. Реакцию контролируют и в указанных условиях она занимает около 5 часов.

Продукт анализируют. Остаточное ЕСН составляет около 1 мас.%. Вместе с образовавшимся дихлоргидрином (около 2,5 мас.%) они обеспечивают избыток ЕСН

по прописи. Присутствие ECH и DCH приведет к образованию глицерина во время реакции замыкания цикла, но они могут быть удалены без особых проблем с соляным раствором.

5 Реакции замыкания цикла выполняют в присутствии едкого натра при 70°C. Всего используют 126,6 грамма NaOH (1,4 моля/моль V10). NaOH дозируют, используя линейный профиль. После завершения каждой реакции замыкания цикла продукт промывают водой. После заключительной промывки и фильтрования анализируют EGC конечного продукта и находят его равным 4139 ммоль/кг (чистота 94,4%). Выход в молях продукта на моль V10 составляет 99,2%.

10 Пример 2: стендовый масштаб

Реакцию выполняют так же? как в примере 1, но в другом масштабе. Таким образом, используют 8017 граммов (46,6 молей) V10. TMAC (в виде 50% водного раствора) используют в количестве 409 граммов (0,04 моля/моль кислоты). ECH используют в количестве 4658 граммов (1,08 моля/моль кислоты).

15 Температуру поддерживают уровне около 70°C и во время добавления ECH, и во время последующей реакции. Дозирование занимает около 5 часов. Последующая реакция до достижения содержания кислоты около 0,3 мас.% тоже занимает около 5 часов.

20 Всего 2674 граммов NaOH (1,4 моля/моль V10) используют в реакции замыкания цикла. После конечного промывания и фильтрования, EGC конечного продукта находят равным 4140 ммоль/кг. Выход в молях продукта на моль V10 составляет 98,5%.

Пример 3: заводской масштаб

25 Реакцию выполняют так же? как в примере 1, но в другом масштабе. Теперь используют 5906 килограммов (34,3 кмоль) V10. Количество TMAC (в виде 50% водного раствора) составляет 310 килограммов (0,04 моля/моль кислоты). Количество ECH составляет 3433 килограмма (1,08 моля/моль кислоты).

30 Температуру поддерживают уровне около 70°C и во время добавления ECH, и во время последующей реакции. Дозирование занимает около 5 часов. Последующая реакция до достижения содержания кислоты около 0,3 мас.% теперь занимает около 6 часов.

Всего 2070 килограммов NaOH (1,5 моля/моль V10) используют в реакции замыкания цикла. После конечного промывания и фильтрования, EGC конечного продукта находят равным 4133 ммоль/кг. Выход в молях продукта на моль V10 составляет 98,1%.

Сравнительный пример 1: лабораторный масштаб

35 Эксперимент выполняют точно, как описано в CN 101245053, используя вышеописанное оборудование.

40 Таким образом, ECH и катализатор загружают в реактор и нагревают до 90°C. V10 добавляют в реактор и регулируют скорость добавления, чтобы поддержать температуру 90°C (около 0,5 часа). Во время последующей реакции анализируют содержание кислоты. После получаса содержание кислоты составляет 18,85 мас.%. Согласно ссылке CN оно должно быть менее 0,16 мас.%. Однако даже после 360 минут, содержание кислоты составляет 18 мас.%. В конце этой реакции уже может быть обнаружено существенное количество диэфира. Оно увеличивается с 2,53 мас.% после 30 минут последующей реакции до 5,26 мас.% после 360 минут. Ясно, эта ссылка не обеспечивает улучшение в плане чистоты и эффективности, о котором было заявлено в описании патента.

Заключение

Тщательный контроль температуры реакции (и таким образом режима дозирования ECH) в комбинации с тщательным контролем превращения кислоты в промежуточный

продукт галогидрин приводит к глицидиловому сложному эфиру с высокой EGC при высоком выходе относительно исходной кислоты.

Увеличение температуры реакции приводит к формированию побочных продуктов. Аналогично, побочные продукты образуются, если реакция связывания закончена  
5 слишком быстро или слишком поздно.

Добавление кислоты к смеси ЕСН и катализатора не дает никаких преимуществ. Также этот способ выполнения реакции нежелателен с точки зрения безопасности. Действительно, ЕСН довольно нестабилен и огнеопасен с широкими взрывоопасными  
10 пределами и низкой температурой вспышки.

Поэтому использование ЕСН при повышенных температурах и добавление кислоты к нему более опасно, чем добавление ЕСН к кислоте.

#### Промышленное применение

Глицидиловые сложные эфиры могут быть использованы в качестве интермедиатов для изготовления смол и полимеров и для различных химических синтезов по реакциям  
15 его эпоксидной группы. Их характеристики и свойства делают их привлекательными для широкого круга применений в красках, в частности на основе полиэфиров, акриловых и эпоксидных смол. Они также могут быть использованы в качестве активного разбавителя для эпоксидных смол на основе бисфенола А, бисфенола F или их смесей.

20

#### Формула изобретения

1. Способ получения глицидилового эфира разветвленной монокарбоновой кислоты, включающий взаимодействие алифатической монокарбоновой кислоты формулы  
25  $R^1R^2R^3CCOOH$ , в которой  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  каждый независимо означает алкильный радикал нормальной или разветвленной структуры, содержащий 1-20 атомов углерода, и эпоксиалкилгалида, содержащего 3-13 атомов углерода, в присутствии катализатора, в котором

- эпоксиалкилгалид вступает в реакцию связывания с алифатической монокарбоновой кислотой для образования промежуточного продукта реакции, содержащего галогидрин,  
30 при мольном соотношении между эпоксиалкилгалидом и алифатической монокарбоновой кислотой от более 1 до не более чем 1,5;

- эпоксиалкилгалид добавляют к алифатической монокарбоновой кислоте с соответствующим охлаждением реагентов или реакционной смеси, так чтобы температура реакционной смеси постоянно находилась в диапазоне от 55 до менее  
35 80°C, и чтобы эпоксиалкилгалид и алифатическая монокарбоновая кислота взаимодействовали при температуре от 55 до 80°C,

- непрореагировавший эпоксиалкилгалид оставляют в продукте реакции путем отказа от проведения дистилляции, и затем

- с продуктом реакции проводят реакцию замыкания цикла при условии, что  
40 катализатор выбирают из группы, состоящей из гидроксидов щелочных металлов, карбонатов щелочных металлов, гидроксидов щелочноземельных металлов, алколюатов щелочных или щелочноземельных металлов; солей аммония и солей фосфония.

2. Способ по п.1, в котором мольное отношение эпоксиалкилгалида к алифатической монокарбоновой кислоте находится в диапазоне от 1,01 до 1,08.

3. Способ по п.2, в котором мольное отношение эпоксиалкилгалида к алифатической монокарбоновой кислоте находится в диапазоне от 1,01 до 1,02.

4. Способ по п.1, в котором температура реакции связывания в течение и после добавления эпоксиалкилгалида находится в диапазоне от 55 до 75°C.

5. Способ по п.1, в котором температура реакции связывания в течение и после добавления эпоксиалкилгалида находится в диапазоне от 60 до 70°C.

5 6. Способ по п.1, в котором реакция связывания продолжается до тех пор, пока количество алифатической монокарбоновой кислоты не составит величину в диапазоне от 0,1 до 2 мас.%.  
7. Способ по п.1, в котором реакция связывания продолжается до тех пор, пока количество алифатической монокарбоновой кислоты не составит величину в диапазоне от 0,3 до 0,65 мас.%.  
8. Способ по п.1, в котором алифатическая монокарбоновая кислота является

10 алифатической третичной альфа-разветвленной монокарбоновой кислотой или их смесью.  
9. Способ по п.8, в котором алифатическая третичная альфа-разветвленная монокарбоновая кислота включает две алкильные группы, связанные с атомом углерода, который находится в альфа-положении относительно атома углерода карбоксильной

15 группы.  
10. Способ по п.9, в котором алифатическая третичная альфа-разветвленная монокарбоновая кислота включает от 4 до 20 атомов углерода.  
11. Способ по п.9, в котором алифатическая третичная альфа-разветвленная монокарбоновая кислота является смесью алифатических третичных альфа-

20 разветвленных монокарбоновых кислот.  
12. Способ по п.1, в котором эпоксиалкилгалид является эпигалогидрином или 2-метилэпигалогидрином.  
13. Способ по п.12, в котором эпоксиалкилгалид содержит атом хлора или брома.  
14. Способ по п.1, который осуществляют в отсутствие дополнительного

25 растворителя.  
15. Способ по п.1, в котором в реакции связывания используют гомогенный катализатор, что не требует растворителя.  
16. Способ по п.15, в котором катализатор содержит гидроксиды щелочных металлов или алканоаты щелочных металлов.

30 17. Способ по п.1, в котором катализатор выбирают из гидроксидов или галидов аммония формулы  $R'R''R'''R''''N^+Y^-$ , где  $R'$ ,  $R''$  и  $R'''$  независимо друг от друга могут представлять собой алкильную группу с 1-16 атомами углерода, где  $R''''$  представляет собой алкильную группу с 1-16 атомами углерода, фенил или бензил, и где  $Y$

представляет собой гидроксил или галоген.  
18. Способ по п.17, в котором алкил может быть замещен одной или большим числом гидроксильных групп.  
19. Способ по п.1, в котором после завершения реакции замыкания цикла не осуществляют никаких процедур очистки под давлением.

35 20. Способ по п.1, дополнительно включающий удаление эпоксиалкилгалидов, а также глицерина, в ходе реакции замыкания цикла.

40

45