

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 852961 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **852961**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C07C 69/732
C07C 67/50
B01J 31/26**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **01.12.1983**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **31.07.1985**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **31.07.1985**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **01.12.1983 PCT/SU1983/000045**
Internationell ansökan - International
application

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Institut Khimicheskoi Fiziki Akademii, ulitsa Kosygina,4 Moskova, USSR, U.R.S.S., (SU)
2 •Nauchno-Issledovatel'sky Institut, ulitsa Montazhnikov, 3 Tambov, USSR, U.R.S.S., (SU)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Ershov, Vladimir Vladimirovich, USSR, U.R.S.S., (SU)
2 •Gorbunov, Boris Nikolaevich, USSR, U.R.S.S., (SU)
3 •Volodkin, Alexandr Alexandrovich, USSR, U.R.S.S., (SU)
4 •Paramonov, Vladimir Ivanovich, USSR, U.R.S.S., (SU)
5 •Egidis, Felix Mikhailovich, USSR, U.R.S.S., (SU)
6 •Popov, Leonid Konstantinovich, USSR, U.R.S.S., (SU)
7 •Rubinshtein, Boris Iosifovich, USSR, U.R.S.S., (SU)
8 •Pankova, Taisia Vasilievna, USSR, U.R.S.S., (SU)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä -(4-hydroksi-3,5-di -tert.butyyli)fenyyli)-propionihapon alk yliestereiden valmistamiseksi.
Förfarande för framställning av alkylestrar av -(4-hydroxi-3,5-di-tert .butylfenyl)-propionsyra.

Menetelmä β -(4-hydroksi-3,5-di-tert.butyylifenylyli)-propionihapon alkyyliestereiden valmistamiseksi

Tämä keksintö kohdistuu β -(4-hydroksi-3,5-di-tert-butyylifenylyli)-propionihapon alkyyliestereiden orgaaniseen synteysiin, ja erityisemmin se kohdistuu menetelmään näiden alkyyliestereiden valmistamiseksi.

Alalla tunnetaan menetelmä β -(4-hydroksi-3,5-di-tert.butyylifenylyli)-propionihapon alkyyliestereiden valmistamiseksi siten, että alkyyliakrylaatin annetaan reagoida 2,6-di-tert.butyylifenolin kanssa, lämpötilan ollessa alueella 110-120°C, metallocenoksidikatalyytin, kuten natriumfenolaatin, alumiinifenolaatin tai kalium-2,4-dimetyylifenolaatin läsnäollessa, tämän katalyytin määrän ollessa 50 mooli-% 2,6-di-tert.butyylifenolin määrästä. Siinä tapauksessa, että käytetään metakrylaattia, niin β -(4-hydroksi-3,5-di-tert.butyylifenylyli)-propionihapon metyyliesterin saanto 5 tuntia kestäneen reaktion jälkeen on 82,3% (vrt. JP-patenttijulkaisu 62731, 1973, luokka 16 C 52).

Tässä tekniikan tämänhetkistä tilaa vastaavassa menetelmässä käytetään kuitenkin suuria määriä aktiivisuudeltaan riittämätöntä katalyyttiä, joka vaikuttaa haitallisesti saantoon ja vaikeuttaa toivotun tuotteen eristämistä.

Edelleen alalla tunnetaan menetelmä β -(4-hydroksi-3,5-di-tert.butyylifenylyli)-propionihapon alkyyliestereiden valmistamiseksi siten, että alkyyliakrylaatin annetaan reagoida 2,6-di-tert.butyylifenolin kanssa, käyttäen reaktiossa 5-25 mooli-% alkaalimetallin emästä, kuten alkaalimetallin hydroksidia, ja käytetyn reaktiolämpötilan ollessa alueella 25-200°C. Näin ollen, kun 37,3 paino-osaa 2,6-di-tert.butyylifenolia kuumennetaan 18 tuntia 50°C:n lämpötilassa metyyliakrylaatin (17,7 paino-osaa) ja kaliumhydroksidin (3,5 paino-osaa) kanssa tertiäärisessä butyylialkoholissa (500 paino-osaa), jonka jälkeen tämä

seos neutraloidaan, uutetaan dietyylieetterillä ja fraktioidaan vakuuissa, niin toivottu tuote saadaan keltaisena öljynä, joka kiteytyy seisotettaessa kiteiksi, joiden sulamispiste on 63-64,5°C (vrt. US-patenttijulkaisu 3 247 240; 1970; luokka 260-473). Samoin tässä mainitussa patenttijulkaisussa esitetään, että toivotun tuotteen saanto on alhaisempi kuin samankaltaisissa olosuhteissa saadun saman tuotteen saanto, jonka tuotteen lähtöaineena käytettiin 2,1 paino-osaa metallista kaliumia tertiääriseen butanoliin liuotettuna. Näin ollen, siinä menetelmässä, jossa katalyyttinä käytetään kaliumhydroksidia, toivotun tuotteen saanto on alhaisempi kuin sellaisessa menetelmässä, jossa alkalimetalliin perustuvana katalyyttinä käytetään metallista kaliumia. Lisäksi tässä menetelmässä käytetään orgaanisia liuottimia, mikä vaikeuttaa toivotun tuotteen eristämistä. Tämän menetelmän piirteenä on alhainen tuottavuus, mikä on myös osoituksena katalyytin - tertiäärisessä butanolissa oleva kaliumhydroksidi tai metallinen kalium - riittämättömän korkeasta aktiivisuudesta. Lisäksi metallisen kaliumin käyttö saattaa johtaa räjähdykseen.

Tämä keksintö kohdistuu, β -(4-hydroksi-3,5-di-tert.butyylifenyyl)-propionihapon alkyyliestereiden valmistusmenetelmässä, sellaisen aktiivisen katalyytin sekä prosessiolosuhteiden aikaansaamiseen, joka katalyytti ja jotka prosessiominaisuudet tekisivät mahdolliseksi toivotun tuotteen saannon kasvun suurentamisen, prosessin keston lyhentämisen sekä orgaanisten liuottimien käytön välttämisen mahdolliseksi.

Tämä tavoite saavutetaan siten, että menetelmässä β -(4-hydroksi-3,5-di-tert.butyylifenyyl)propionihapon alkyyliestereiden valmistamiseksi 2,6-di-tert.butyylifenolin annetaan reagoida alkyylakrylaatin kanssa alkaalimetallin hydroksidia sisältävän katalyytin läsnäollessa, ja lämpötilan ollessa alueella 70-150°C, jossa menetelmässä, tämän keksinnön mukaisesti, käytetään 2,6-di-tert.butyylifenolia ja alkyylakrylaattia sellaisina määrinä, että niiden välinen moolisuhde on 1:1 - 1,3, vastaavasti, ja tämä menetelmä toteutetaan katalyytin läsnäollessa, joka katalyytti käsittää alkalimetallin hydroksidin lisäksi alkalimetal-

lin 4-R-2,6-ditert.butyyylifenolaattia sekä 4-R-2,6-ditert.-butyyylifenolia, missä R on H, CH₃, C(CH₃)₃, jolloin edellä mainittuja komponentteja käytetään seuraavissa suhteissa, paino-osuuksina:

alkalimetallin hydroksidi	0,05 - 20
alkalimetallin 4-R-2,6-ditert. butyyylifenolaatti	2,05 - 99,94
4-R-2,6-ditert.-butyyylifenoli	lop. ut.

Katalyyttiä käytetään sellaisena määränä, joka on 2-20 mooli-% 2,6-ditert.butyyylifenolin määrästä, perustuen alkalimetallin hydroksidin ja 4-R alkalimetallin 4-R-ditert.butyyylifenolaatin kokonaismäärään.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetty katalyytti on erittäin aktiivista, ja tämän aktiivisuuden sekä prosessiolosuhteiden avulla saadaan menetelmän kesto alennetuksi 1-2 tuntiin; samoin sen avulla voidaan myös välttää orgaanisten liuottimien käyttö, mikä johtaa menetelmän korkeampaan tuottavuuteen sekä menetelmän tehonkulutuksen pienenemiseen. Toivotun tuotteen saanto on alueella 86-98%.

Kuten edellä on mainittu, 2,6-ditert.butyyylifenolin ja alkyyliaakrylaatin välisen reaktion annetaan tapahtua alueella 70-150°C olevissa lämpötiloissa. Tämän keksinnön mukaista menetelmää ei ole suositeltavaa toteuttaa alle 70°C:n lämpötiloissa, sillä reaktionopeus alenee alle 70°C:n lämpötiloissa. Tätä menetelmää ei ole myöskään suositeltavaa toteuttaa yli 150°C:n lämpötiloissa sivutuotteiden muodostumisesta johtuen.

2,6-ditert-butyyylifenolin ja alkyyliaakrylaatin välinen reaktio toteutetaan mieluiten siten, että näiden lähtöaineiden välinen moolisuhde on 1:1-1,3, vastaavasti. Ei ole suositeltavaa suorittaa reaktiota 2,6-ditert.butyyylifenolin ylimäärässä, sillä reaktiossa muodostuu 2,6-ditert.butyyylifenolin ja β-(4-hydroksi-3,5-ditert.butyyylifenyyli)-propionihapon alkyylilesterin välinen seos, jonka erottaminen erillisiin komponentteihinsa on sangen

monimutkaista. Alkyyliakrylaatin käyttö yli 1,3-kertaisena ylimääränä ei johda 2,6-ditert.butyyylifenolin suurentuneeseen konversioon.

2,6-ditert.butyyylifenolin ja alkyyliakrylaatin välinen reaktio tulisi mieluiten toteuttaa sellaisten katalyyttimäärien läsnäollessa, jotka määrät ovat 2-20 mooli-% 2,6-ditert.butyyylifenolin määrästä, laskettuna alkalimetallin hydroksidin ja alkalimetallin 4-R-2,6-ditert-butyyylifenolaatin kokonaismääränä; katalyytin täsmällinen määrä riippuu katalyytin koostumuksesta, reaktion lämpötilasta sekä reagoivien aineiden suhteista. Katalyyttiä ei ole suositeltavaa käyttää alle 2 mooliprosentin määrinä, mikä saattaisi johtaa sen aktiivisuuden alenemiseen. Toisaalta yli 20 mooliprosenttia oleva katalyyttimäärä on tehoton, mikä johtuu katalyytin rajallisesta liukoisuudesta 2,6-ditert.butyyylifenolin ja alkyyliakrylaatin muodostamaan seokseen.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävä katalyytti valmistetaan tavanomaisella tavalla (vrt. US-patenttijulkaisu 2 745 882) siten, että 4-R-2,6-ditert.butyyylifenolia (missä R on H, CH₃, C(CH₃)₃) kuumennetaan alkalimetallin hydroksidin kanssa inerttikaasun ilmakehässä, lämpötilan ollessa alueella 50-150°C, orgaanisessa liuottimessa, kuten ksyleenissä, heptaanissa, ja jossa menetelmässä vesi poistetaan atseotrooppisella tislauksella ja tämän jälkeen liuotin poistetaan tislaamalla reaktioseoksesta. Komponenttien välisiä suhteita katalyytissä voidaan vaihdella muuntelemalla lähtöaineena toimivien reagoivien aineiden suhteita sekä reaktioaikaa, jota säädellään määrittämällä atseotrooppisessa tislauksessa tislautuneen veden määrä.

Edellä esitetysti valmistettuun katalyyttiin lisätään laskettu määrä 2,6-ditert.butyyylifenolia ja laskettu määrä alkyyliakrylaattia. Reaktion voidaan antaa tapahtua sekä avoimena järjestelmänä että myös suljettuna järjestelmänä (autoklaavi). Siinä tapauksessa, että 2,6-ditert.butyyylifenolin ja alkyyliakrylaatin välinen reaktio suoritetaan avoimena järjestelmänä

(ilmanpaineessa), niin tällöin käytetään palautusjäähdyttäjää. Reaktio etenee lämpötilassa, joka on alueella 70-150°C, mutta on toivottavaa, että menetelmä toteutetaan reaktioseoksen kiehumislämpötilassa. Kun reaktio on kulunut loppuun, toivottu tuote otetaan talteen joko fraktioimalla vakuuissa tai kiteytyksellä. Tämän keksinnön mukainen menetelmä on vaivaton sekä teknologialtaan että käytetyltä laitteistoltaan.

Tämän keksinnön ymmärtämistä helpottavia, ja joitakin sen erityisiä suoritusmuotoja havainnollistavia esimerkkejä esitetään seuraavassa.

Esimerkki 1

Pullossa, joka on varustettu palautusjäähdyttäjällä, tislautuneen veden vastaanottoastialla sekä inerttikaasun sisäänvienti-johdolla, kuumennetaan 2,6-ditert.butyyylifenolia (42 g; 0,2 mol) yhdessä kaliumhydroksidin (7 g; 0,125 mol) kanssa typpi-ilma-kehässä 250 ml:aan ksyleeniä sekoitettuna, ja noin 2 ml vettä keräytyy vastaanottoastiaan 1,5 tunnin aikana sekoksen palautusjäähdytyksen lämpötilassa (88 - 140°C); liuotinta tislataan pois 200 ml, jäännös suodatetaan ja sitä kuumennetaan 10 minuuttia 150°C:n lämpötilassa. Täten on saatu sellaista katalyyttiä, jonka koostumus paino-osina on seuraava: kaliumhydroksidi 0,5; kalium-2,6-ditert.butyyylifenolaatti 99; 2,6-ditert-butyyylifenoli 0,5 (katso jäljempänä oleva taulukko).

0,43 grammaan katalyyttiä, jonka koostumus on määritelty edellä, lisätään 9,95 g (0,048 mol) 2,6-ditert.butyyylifenolia ja 5 ml (0,056 mol) metakrylaattia. Reaktioseosta palautusjäähdytetään 2 tuntia; tämän ajan kuluessa lämpötilaa kohotetaan 70°C:sta 150°C:een; tämän jälkeen reaktioseos jäähdytetään 70°C:n lämpötilaan, neutraloidaan 5% rikkihapolla; β -(4-hydroksi-3,5-ditert.butyyylifenyyli)-propionihapon metyyliesteriä saadaan suodattamalla 14,5 g (98% teoreettisesta arvosta), tuotteen sulamispiste on 64-65°C.

Esimerkki 2

Katalyyttiä saadaan edellä esimerkissä 1 esitetyllä tavalla käyt-

täen lähtöaineina 250 ml:aan ksyleeniä liuotettua 4-metyyli-2,6-ditert.butyyllifenolia (45 g; 0,2 mol) ja natriumhydroksidia (5 g; 0,125 mol); tämän katalyytin koostumus on esitetty jäljempänä olevassa taulukossa.

0,93 grammaan katalyyttiä lisätään 20,4 g (0,099 mol) 2,6-ditert. butyyllifenolia ja 9,5 ml (0,105 mol) metakrylaattia, ja tämä menetelmä toteutetaan muutoin esimerkissä 1 esitetyllä tavalla. Kun reaktio on kulunut loppuun, β -(4-hydroksi-3,5-ditert.butyyllifenyli)-propionihapon metyyliesteriä saadaan eristettyä vakuumifraktioinnilla 26 g (90% teoreettisesta), ja sen sulamispiste on 64-65°C.

Esimerkki 3

Katalyyttiä valmistetaan edellä esimerkissä 1 esitetyllä tavalla, paitsi että suodattamalla erotettu jäännös (1/14-osa koko määrästä) lisätään 103 grammaan (0,5 mol) 2,6-ditert.butyyllifenolia ja tätä seosta pidetään 15 minuuttia vakuumissa 150°C:n lämpötilassa. Tämän jälkeen seos jäähdytetään ja se lisätään 50 ml:aan (0,56 mol) metakrylaattia, reaktioseosta palautusjäähdytetään 3,5 tuntia. Tämän jälkeen reaktioseos jäähdytetään, neutraloidaan ja siitä eristetään 490 g (96% teoreettisesta) β -(4-hydroksi-3,5-ditert.butyyllifenyli)-propionihapon metyyliesteriä, sulamispiste 64-65°C.

Esimerkki 4

Edellä esimerkissä 1 kuvatun kaltaisessa laitteistossa kuumentetaan 20,6 g (0,1 mol) 2,6-ditert.butyyllifenolia ja 5,6 g (0,1 mol) kaliumhydroksidia 250 ml:aan heptania sekoitettuna ja 79°C:n lämpötilassa, keräten vastaanottoastiaan noin 1,4 ml vettä. Liuotin tislataan vakuumissa, jolloin saadaan koostumukseltaan jäljempänä esitettävän taulukon mukaista katalyyttiä.

105 grammaan tätä katalyyttiä lisätään 9,6 g (0,048 mol) 2,6-ditert.butyyllifenolia ja 5,8 ml (0,064 mol) metakrylaattia. Tätä reaktioseosta kuumentetaan autoklaavissa 140°C:n lämpötilassa 3,5 tuntia, ja esimerkissä 1 kuvatun jatkokäsittelyn

jälkeen saadaan 12,5 g (86% teoreettisesta) β -(4-hydroksi-3,5-ditert.butyyli-fenyyl)-propionihapon metyyliesteriä, jonka sulamispiste on 64-65°C.

Esimerkki 5

Koostumukseltaan jäljempänä esitettävän taulukon mukaista katalyyttiä valmistetaan esimerkin 1 mukaisissa olosuhteissa, paitsi että 26,2 grammaa (0,1 mol) 2,4,6-tri-tert.butyyli-fenolia ja 2,76 grammaa (0,069 mol) natriumhydroksidia kuumennetaan 250 ml:ssa ksyleeniä, ja reaktion päättymisen jälkeen liuotin poistetaan tislamalla.

5,0 grammaan katalyyttiä lisätään 20,6 g (0,1 mol) 2,6-ditert.butyyli-fenolia ja 9 ml (0,1 mol) metyyliakrylaattia. Tätä reaktioseosta kuumennetaan 2,5 tuntia 140°C:n lämpötilassa, ja tästä seoksesta eristetään tämän jälkeen vakuumifraktionnilla 25,4 g (88% teoreettisesta) β -(4-hydroksi-3,5-ditert.butyyli-fenyyl)-propionihapon metyyliesteriä, jonka sulamispiste on 64-65°C.

Esimerkki 6

Katalyyttiä valmistetaan edellä esimerkissä 1 esitetyllä tavalla, jolloin erona oli kuitenkin se, että suodattamisen jälkeen jäännöstä kuumennetaan vakuuissa (20 mm Hg) 150°C:n lämpötilassa, ja 2,6-ditert.butyyli-fenoli poistetaan tislamalla. Tämän jälkeen kolmikaulapulloon laitetaan 39,14 g (0,16 mol) 2,6-ditert.butyyli-fenolia, 2,44 g (0,01 mol) katalyyttiä (katso taulukko) sekä 2,35 ml (0,025 mol) metakrylaattia. Seosta kuumennetaan 120°C:n lämpötilassa tunnin ajan ja samoin 130°C:n lämpötilassa tunnin ajan. Tämän jälkeen reaktioseos jäädytetään 80°C:n lämpötilaan ja se laimennetaan 50 ml:lla bensiiniä; tämä bensiiniliuos käsitellään 48 millilitralla 3%:sta suolahappoa, pestään vedellä, kunnes saadaan neutraali reaktio, orgaaninen kerros erotetaan ja haihdutetaan, jäännös tislataan vakuuissa, 20 elohopea-millimetrin paineessa, ja toivottu, lämpötila-alueella 200-204°C kiehuva fraktio otetaan talteen, josta saadaan 52,9 g (0,5% teoreettisesta) β -(4-hydroksi-3,5-ditert.butyyli-fenyyl)-propionihapon metyyliesteriä, jonka sulamispiste on 64-65°C.

Esimerkki 7

Katalyyttiä valmistetaan edellä esimerkissä 1 esitetyllä tavalla, kuitenkin sillä erolla, että 42 g (0,02 mol) 2,6-ditert. butyyllifenolia ja 5 g (0,125 mol) natriumhydroksidia kuumentaan 250 ml:ssa ksyleeniä, jonka jälkeen jäännöstä kuumentetaan 150°C lämpötilassa 20 mm Hg:n paineessa. Tämän jälkeen 39,14 grammasta (0,19 mol) 2,6-ditert. butyyllifenolia ja 51 millilitrasta (0,24 mol) butyyliakrylaattia muodostuvasta seoksesta saadaan, 2,28 grammaa (0,01 mol) katalyyttiä käyttäen jo edellä olevan esimerkin 6 olosuhteissa, mitä seuraa neutralointi etikkahapolla, pesu vedellä ja vakuumitislauus, 59 g (88% teoreettisesta) β -(4-hydroksi-3,5 ditert. butyyllifenyyli)-propionihapon butyyliesteriä, jonka kiehumispiste on 205-209°C.

Esimerkki 8

Lämmönvaihtimeen kytkettyyn 50 ml:n reaktoriin laitettiin 20,6 kg (100 mol) kaupallista 2,6-ditert. butyyllifenolia (pääasiallisen tuotteen pitoisuus on 98,5%) ja 0,35 kg (6,3 mol) kaliumhydroksidia, ja katalyytti valmistetaan esimerkin 1 olosuhteissa, lämpötilan ollessa alueella 110-130°C. Tämän jälkeen reaktoriin lisätään 11,1 kg (130 mol) kaupallista metakrylaattia, jonka vesipitoisuus on 0,1 paino-%. Reaktioon annetaan edetä 1,5-2 tuntia 135-140°C:n lämpötilassa. β -(4-hydroksi-3,5-ditert. butyyllifenyyli)-propionihapon metyyliesteriä saadaan vakuumitislauksella talteen 27,3 kg (95% teoreettisesta); tuotteen kiehumispiste 20 mm Hg:n paineessa on 202-204°C.

Esimerkki 9

Katalyyttiä valmistetaan esimerkissä 1 esitetyllä tavalla käyttäen 20,6 grammaa (0,1 mol) 2,6-ditert. butyyllifenolia ja 5,6 grammaa (0,1 mol) kaliumhydroksidia 250 ml:ssa ksyleeniä, ainoan eron ollessa se, että vettä kerätään 1,8 ml tämän seoksen kiehumispisteessä. 1,5 grammaan katalyyttiä lisätään 20,6 g (0,1 mol) 2,6-ditert. butyyllifenolia ja 10,5 g (0,05 mol) akryylihapon bis-dietyyleeni-glykoliesteriä. Seosta pidetään 2,5 tuntia 135°C:n lämpötilassa, sitten reaktioseos jäädytetään 65°C:n lämpötilaan 300 ml:lla bensiiniä, neutraloidaan 3%:sella suolahapolla, pestään vedellä neutraaliin reaktioon

saakka; orgaanisesta kerroksesta poistetaan liuotin vakuuissa tislaamalla ennen kiteyttämisen aloittamista. β -(4-dydroksi-3,5-ditert.butyylifenylyli)-propionihapon bis-dietyleeniglykoli-esterin saanto on 26 g (86% teoreettisesta), sulamispiste 85-87°C.

Esimerkki 10 (vertaileva)

Seokseen, joka muodostuu 9,95 grammasta (0,048 mol) 2,6-ditert.-butyylifenolia ja 0,2 grammasta (0,0036 mol) kaliumhydroksidi-katalyytistä, lisätään 5 ml (0,056 mol) metakrylaattia, ja sen jälkeen, kun reaktio on toteutettu esimerkin 1 mukaisissa olosuhteissa, mitä seuraa vakuuifraktiointi, β -(4-hdyroksi-3,5-ditert.butyylifenylyli)-propionihapon metyyliesteriä saadaan 1,77 g (12% teoreettisesta); tuotteen sulamispiste on 64-65°C.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä β -(4-hydroksi-3,5-ditert.butyylifenylyli)-propionihapon alkyyliestereiden valmistamiseksi mahdollistaa toivotun tuotteen saamisen 86-98 prosenttisina saantoina, tuotteen puhtauden lisäämisen reaktion täydellisemmän etenemisen ansiosta, se mahdollistaa käytettyjen katalyyttimäärien pienentämisen 2,5-kertaisesti, menetelmän keston lyhentämisen 1,5-4 kertaisesti, jolloin menetelmä saadaan tehokkaammaksi ja alkyyliakrylaatin epätoivottu polymeroituminen saadaan mahdollisimman vähäiseksi, jolloin menetelmä yksikertaistuu, koska liuottimen käytöltä ja jätevesien muodostumiselta vältytään, ja jolloin menetelmän turvallisuus paranee vaarattoman katalyytin käytön ansiosta.

Taulukko					
Esim.	Katalyytin koostumus				Katalyytin määrä* 2,6-ditert.butyyli- fenolin määrään verrattuna, mol-%
	Alkalime- tallin hyd- roksidin pitoisuus paino-osaa	Alkalimetallin 4-R-2,6- ditert.-butyyli- lifenolaatin pitoisuus paino-osaa	4-R-2,6- ditert.- butyyli- fenolin pitoisuus paino-osaa	R tarkoit- taa	
1	2	3	4	5	6
1	0,5	99	0,5	H	4
2	1,8	95,5	2,7	CH ₃	4,1
3	0,05	2,05	97,90	H	2
4	20	77	3	H	10
5	1	68	31	C(CH ₃) ₃	20
6	0,05	99,94	0,01	H	5,2
7	0,05	99,94	0,01	H	6,25
8	1,6	6,7	91,7	H	6,3
9	10	88	2	H	7,5

*Laskettuna alkalimetallin hydroksidin ja alkalimetallin 4-R-2,6-ditert.-butyyli-
lifenolaatin kokonaismääränä.

Teollinen soveltuvuus

Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä on mahdollista valmistaa β -(4-hydroksi-3,5-ditert.butyyli-
lifenyyli)-propionihapon alkyylie-
stereitä, joita voidaan käyttää polymeerisissä materiaaleissa
hapettumista estävinä aineina sekä polyolefiinien, polyamidien ja
muiden polymeerien lämpöstabiloivien aineiden synteesissä.

Patenttivaatimus

Menetelmä β -(4-hydroksi-3,5-ditert.butyylifenyyl)-propionihapon alkyyliestereiden valmistamiseksi siten, että 2,6-ditert.butyylifenolin annetaan reagoida alkyyliakrylaatin kanssa moolisuhteessa 1:1 - 1:1,3 alkalimetallihydroksidia sisältävän katalyytin läsnäollessa, lämpötila-alueella 70-150 °C, **tunnettu** siitä, että 2,6-ditert.butyylifenolin annetaan reagoida alkyyliakrylaatin kanssa sellaisen katalyytin läsnäollessa, joka sisältää 0,05-20 paino-% alkalimetallihydroksidia, 2,05-99,94 paino-% alkalimetalli-4-R-2,6-ditert.butyylifenolaattia ja loput 100 paino-%:iin 4-R-2,6-ditert.butyylifenolia, jossa R on H, CH₃, C(CH₃)₃, ja että mainittua katalyyttiä lisätään 2-20 mooli-% 2,6-ditert.butyylifenolin määrästä, laskettuna alkalimetallihydroksidin ja alkalimetalli-4-R-2,6-ditert.butyylifenolaatin kokonaismääränä.

Patentkräv

Förfarande för framställning av alkylestrar av β -(4-hydroxi-3,5-di-tert.butylfenyl)-propionsyra genom omsättning av 2,6-di-tert.butylfenol med alkylakrylat i närvaro av en katalysator, som innehåller alkalimetallhydroxid (hydrat av alkalimetalloxid), vid en temperatur av mellan 70 och 150°C, k ä n n e t e c k n a t av att 2,6-di-tert.butylfenolen och alkylakrylaten används i ett inbördes molblandningsförhållande av från 1:1 till 1:1,3 respektive och att reaktionen genomföres i närvaro av en katalysator, som jämsides med alkalimetallhydroxiden innehåller 4-R-2,6-di-tert.butylfenolat av alkalimetall och 4-R-2,6-di-tert-butylfenol, där R betecknar H, CH₃, C(CH₃)₃, varvid samtliga beståndsdelar ingår i följande halter i viktdelar:

alkalimetallhydroxid	0,05-20
4-R-2,6-di-tert.butylfenolat av alkalimetall	2,05-99,94
4-R-2,6-di-tert.butylfenol	resten,

under det att katalysatorn användes i en mängd av mellan 2 och 20 mol-% av 2,6-di-tert.butylfenolen, räknat såsom summan av alkalimetallhydroxiden och 4-R-2,6-di-tert. butylfenolatet av alkalimetallen.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer:

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökan, publikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US P 2745882 (260-624) ja P 3364250 (260-47)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

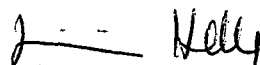
EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

JP · H 56-161350

21.8.89



Allekirjoitus