



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

265218

(11) (B2)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 69/88
C 07 C 69/732
C 07 C 69/22

(22) Přihlášeno 29 04 86
(21) PV 3119-86.Q
(30) Právo přednosti od 02 05 85 CH (1870/85-O)

(40) Zveřejněno 12 01 89

(45) Vydáno 15 12 89

(72) Autor vynálezu ORBAN IVAN dr., BASILEJ (CH)

(73) Majitel patentu CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (CH)

(54) Způsob výroby okta decyl-3-(3,5di-terc.-butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu

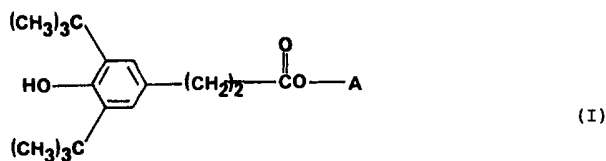
(57) Způsob výroby okta decyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu reesterifikací methyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu stearylalkoholem spočívá v tom, že se reesterifikace provádí v přítomnosti organické nebo anorganické zinečnaté soli jako katalyzátoru v množství mezi 0,05 a 2,0 % molárních, vztaženo na methyl-3-(3,5-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-propionát a získaná tavenina se dodestilluje v destilačním zařízení s krátkou prodlevou při tlaku mezi 50 a 600 Pa a při teplotě mezi 230 a 270 °C. Vyráběná sloučenina je cenným stabilizátorem organických materiálů, které podléhají rozkladu.

Předložený vynález se týká způsobu výroby okta-decyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-propionátu, tj. stéricky bráněného esteru hydroxyfenylkarboxylové kyseliny, při kterém se reesterifikace provádí působením organické nebo anorganické soli zinku a získaná tavenina se destiluje v destilační aparatuře s krátkou prodlevou.

Jsou již známy reesterifikační reakce k výrobě stéricky bráněných esterů hydroxyfenylkarboxylových kyselin. Tak se popisují například v DE-AS 1 201 349 a DE-OS 1 543 644 reesterifikační reakce tohoto typu, při nichž se používá jako katalyzátorů alkoxidů alkalických kovů. Reesterifikační reakce stejného typu se podle DE-OS 2 150 327 katalyzují amidem lithným. U všech těchto postupů vznikají ve větším nebo menším množství vedlejší produkty (většinou oxidační produkty 2,6-dialkylfenolů), které samy ve velmi nepatrných množstvích způsobují drastický pokles stability požadovaného konečného produktu při skladování. Odstraňování těchto vedlejších produktů, které není běžné, je velmi nákladné jak z hlediska časového, pracovního, tak i energetického. V EP-A 102 920 se k řešení tohoto problému navrhuje reesterifikace postupným působením katalytického množství organokovové sloučeniny kovů čtvrté hlavní nebo vedlejší skupiny periodického systému prvků a kyselé zeminy.

Nyní bylo zjištěno, že provádění reesterifikace bez rozpouštědla a bez použití kyselých zemín v přítomnosti katalytického množství organické nebo anorganické zinečnaté soli s následující destilací získané taveniny v destilační aparatuře s krátkou prodlevou při určitých podmínkách vede překvapivě k prakticky kvantitativnímu výtěžku čistého produktu, který neobsahuje žádné rušivé vedlejší produkty a který není nutno dále čistit. Další výhoda tohoto postupu spočívá v pracovním postupu bez použití rozpouštědel.

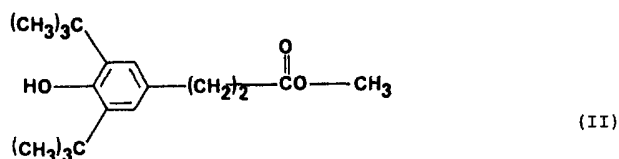
Předložený vynález se tudíž týká způsobu výroby okta-decyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu vzorce I



ve kterém

A znamená okta-decylovou skupinu,

reesterifikací methyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu, vzorce II



stearylalkoholem, který spočívá v tom, že se

- a) reesterifikace provádí v přítomnosti organické nebo anorganické zinečnaté soli jako katalyzátoru v množství mezi 0,05 a 2,0 % molárních, vztaženo na methyl-3-(3,5-di-terc.-butyl 4-hydroxyfenyl)propionát vzorce II, a
- b) získaná tavenina se dodestiluje v destilační aparatuře s krátkou prodlevou při tlaku

mezi 50 a 600 Pa a při teplotě mezi 230 a 270 °C, a získaná tavenina se granuluje.

Vhodnými zinečnatými solemi jakožto katalyzátory jsou například chlorid zinečnatý, síran zinečnatý, stearan zinečnatý a zejména octan zinečnatý a to buď ve formě bezvodé nebo s obsahem krystalické vody, například ve formě dihydrátu.

Katalyzátor se používá výhodně v množství 0,1 až 0,5 % molárních, vztaženo na ester vzorce II. Pracuje se při teplotách mezi 110 a 220 °C, zvláště výhodně při teplotách mezi 140 a 190 °C a při tlaku mezi 100 000 a 200, výhodně mezi 25 000 a 300 Pa, po dobu dvou až pěti hodin.

Při výrobě sloučenin vzorce I je účelné používat nadbytku esteru vzorce II v množství 1 až 15 % molárních.

Destilace taveniny v destilační aparatuře s krátkou prodlevou se provádí účelně při tlaku 100 až 300 Pa a při teplotě 240 až 260 °C.

Vhodnými destilačními zařízeními s krátkou prodlevou jsou například filmové odparky a zejména odparky, u nichž se odpařování uskutečňuje z velmi tenké vrstvy. Destilace se provádí výhodně kontinuálně, i když je rovněž možné diskontinuální provedení takové destilace.

Tavenina získaná z destilačního stupně s krátkou prodlevou vyžaduje již pouze provedení granulace obvyklými metodami, například na chlazeném pásu, aby se hotový konečný produkt získal v prakticky čisté, volně tekoucí, neprašivé a pro své specifické použití upravené formě.

Výhodným postupem podle vynálezu je výroba oktadecyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxy-fenyl)propionátu reesterifikací methyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu stearylalkoholem, spočívající v tom, že se

- a) reesterifikace provádí v přítomnosti octanu zinečnatého nebo dihydrátu octanu zinečnatého a
- b) získaná tavenina se dodestiluje v destilačním zařízení s krátkou prodlevou při tlaku mezi 100 a 300 Pa a při teplotě mezi 240 a 270 °C a vzniklá tavenina se granuluje.

V případě esteru vzorce II, stearylalkoholu a katalyzátorů se jedná o známé látky, které se mohou připravovat obecně známými postupy.

Sloučenina vzorce I je cenným stabilizátorem pro organické materiály, které podléhají rozkladu, například pro syntetické organické polymery, živočišné a rostlinné oleje, uhlovodíky, mazací prostředky a podobně.

Následující příklady vynález blíže objasňují, avšak jeho rozsah v žádném směru neomezuji.

P ř í k l a d 1

a) Do baňky, která je opatřena deflegmátorem vyhříváním na teplotu 80 °C, se předloží 1 051 g (3,6 mol) methyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu a 1 001 g (3,7 mol) stearylalkoholu a směs se zahřívá na teplotu 80 °C. Potom se přidá 1,35 g (0,007 mol) bezvodého octanu zinečnatého a reakční směs se potom zahřívá pod atmosférou dusíku při atmosférickém tlaku na teplotu 175 °C. Vznikající methanol se přitom oddestilovává do předlohy. Nyní se baňka při teplotě 175 °C během 1 hodiny postupně evakuuje na tlak 100 až 300 Pa a přitom pokračuje oddestilování methanolu.

Nakonec se reakční směs míchá další hodinu při teplotě 175 °C a tlaku 100 až 300 Pa.

b) Získaná světle nažloutlá tavenina se přivádí kontinuálně na odparku pracující s tenkou vrstvou (tlak 100 až 300 Pa, vnitřní teplota 240 až 270 °C). Ve spodní části odparky se tavenina produktu ochlazuje a opouští odparku při teplotě 60 až 80 °C. Potom se tavenina vylévá na plech a po ztuhnutí se rozmělní.

Za provozních podmínek se tavenina vede přímo ke granulaci.

Získá se 1 900 g (99,5 % teorie) oktadecyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu o teplotě tání 50 až 51 °C.

P ř í k l a d 2

Postupuje se stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo 1 001 g použije pouze 972 g (3,6 mol) stearylalkoholu.

Získá se 1 895 g (99,3 % teorie) oktadecyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu o teplotě tání 50 až 51 °C.

P ř í k l a d 3

Postupuje se stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se reesterifikace provádí místo při 175 °C při teplotě 160 °C a doba dodatečného míchání při tlaku 100 až 300 Pa trvá 2 hodiny místo 1 hodiny. Získá se produkt z příkladu 1 se stejnou teplotou tání a se stejným výtěžkem.

P ř í k l a d 4

Postupuje se tak jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se jako katalyzátor použije 1,6 g (0,007 mol) dihydrátu octanu zinečnatého a reakční směs se po přidání katalyzátoru nejdříve míchá 15 minut při teplotě 80 °C a tlaku 100 až 300 Pa (odstranění hydrátové vody) a teprve potom se vyhřívá na teplotu 175 °C při atmosférickém tlaku. Získá se produkt shodný s produktem z příkladu 1 o stejné teplotě tání a stejném výtěžku.

P ř í k l a d 5

a) Do baňky, která je opatřena deflegmátorem vyhříváním na teplotu 80 °C, se předloží 1 051 g (3,6 mol) methyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu a 1 001 g (3,7 mol) stearylalkoholu a směs se zahřívá na teplotu 80 °C. Potom se ke směsi přidá 0,66 g (0,003 6 mol) octanu zinečnatého (bezvodého) a reakční směs se zahřívá pod atmosférou dusíku při atmosférickém tlaku na teplotu 175 °C. Vznikající methanol se přitom oddestilovává do předlohy. Nyní se baňka při teplotě 175 °C, v průběhu jedné hodiny, postupně evakuuje na tlak 100 až 300 Pa a přitom se pokračuje v oddestilovávání methanolu.

Nakonec se reakční směs míchá po dobu 3 hodin při teplotě 175 °C a při 100 až 300 Pa.

b) Získaná slabě nažloutlá tavenina se kontinuálně přivádí k odpařování na odparce s tenkou vrstvou (tlak 100 až 300 Pa, vnitřní teplota 240 až 270 °C). Ve spodní části odparky se tavenina produktu ochlazuje a opouští odparku při teplotě 60 až 80 °C. Potom se tavenina vylije na plech a po ztuhnutí se rozmělní. Takto se získá více než 99 % teorie oktadecyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu o teplotě tání 50 až 51 °C.

P ř í k l a d 6

Postup popsany v příkladu 5 se opakuje s tím rozdílem, že množství octanu zinečnatého jako katalyzátoru činí 3,3 g (0,018 mol) místo 0,66 g, a doba dodatečného míchání při 100 až 300 Pa činí 30 minut místo 3 hodin. Oktadecyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionát

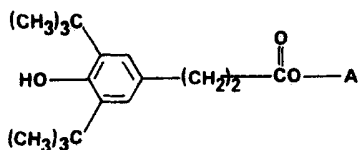
se získá prakticky kvantitativním výtěžku a se stejnou teplotou tání jako v příkladu 5.

P ř í k l a d 7

Postup popsany v příkladu 5 se opakuje s tím rozdílem, že reesterifikační reakce se provádí při teplotě 190 °C místo při teplotě 175 °C, množství octanu zinečnatého jako katalyzátoru činí 1,35 g (0,007 mol) místo 0,66 g a doba dodatečného míchání při 100 až 300 Pa činí 30 minut místo 3 hodin. Získá se stejný produkt jako v příkladu 5 se stejnou teplotou tání a ve stejném výtěžku.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby oktaedecyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu obecného vzorce I

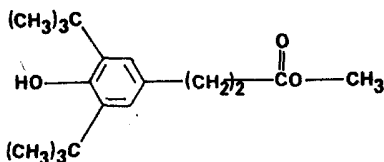


(I)

ve kterém

A znamená oktaedecylovou skupinu,

reesterifikací methyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu vzorce II



(II)

stearylalkoholem, vyznačující se tím, že se reesterifikace provádí v přítomnosti organické nebo anorganické zinečnaté soli jako katalyzátoru v množství mezi 0,05 a 2,0 % molárních, vztaženo na methyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionát vzorce II, a získaná tavenina se dodestilluje s krátkou prodlevou při tlaku mezi 50 a 600 Pa a při teplotě mezi 230 a 270 °C a získaná tavenina se granuluje.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako katalyzátoru používá octanu zinečnatého nebo dihydrátu octanu zinečnatého.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se při reesterifikaci používá katalyzátor v množství mezi 0,1 a 0,5 % molárního vztaženo na methyl-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)-propionát, přičemž se pracuje při teplotách mezi 110 a 220 °C a za vakua mezi 100 000 a 200 Pa.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se při reesterifikaci používá katalyzátoru při teplotách 140 až 190 °C a za vakua mezi 25 000 a 300 Pa.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se při reesterifikaci používá katalyzátoru po dobu 2 až 5 hodin.

6. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se destilace taveniny provádí s krátkou prodlevou při tlaku mezi 100 a 300 Pa a při teplotě mezi 240 a 260 °C.