

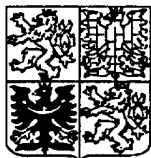
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

285 363

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2426-96**

(22) Přihlášeno: **16. 08. 96**

(30) Právo přednosti:
18. 08. 95 FR 95/9509916

(40) Zveřejněno: **12. 03. 97**
(Věstník č. 3/97)

(47) Uděleno: **19. 05. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **14. 07. 99**
(Věstník č. 7/99)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 67/04
C 07 C 69/54

(73) Majitel patentu:

ELF ATOCHEM S.A., Puteaux, FR;

(72) Původce vynálezu:

Riondel Alain, Forbach, FR;

(74) Zástupce:

**PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273,
Praha 4, 14021;**

(54) Název vynálezu:

Způsob přípravy izobornyl(meth)akrylátu

(57) Anotace:

Způsob přípravy izobornyl(meth)akrylátu reakcí kyseliny (meth)akrylové s kamfenem v přítomnosti pevného katalyzátoru na bázi superkyseliny, založené na zirkoniu.

CZ 285 363 B6

Způsob přípravy izobornyl(meth)akrylátuOblast techniky

5

Vynález se týká způsobu přípravy izobornylmethakrylátu a izobornylakrylátu.

Dosavadní stav techniky

10

US patent č. 3 087 962 popisuje způsob přípravy izobornylakrylátu reakcí kyseliny akrylové nebo methakrylové s kamfenem, přičemž dochází k přesmyku. Reakce se provádí v přítomnosti silné kyseliny jako katalyzátoru, jako je kyselina sírová nebo Lewisova kyselina, například fluorid boritý. Tento postup však nemůže být použit v průmyslovém měřítku v důsledku nízkých výtěžků a vzhledem ke korozi reaktoru, způsobené fluoridem boritým.

15

Japonská patentová přihláška, publikovaná pod číslem 58 049 337, překonává tyto překážky a popisuje způsob přípravy izobornylakrylátu a methakrylátu stejného typu, jak je uveden shora, ale reakce je katalyzována silnou sulfonovou kationtovou pryskyřicí. Postranní reakce, ke kterým dochází, mají původ zejména v dimerizaci kamfenu v diterpen, což má vliv na selektivitu reakce.

20

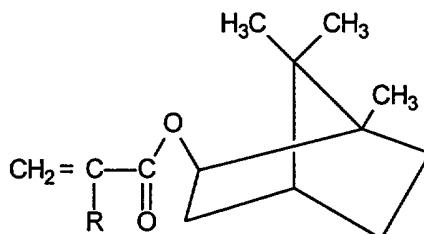
Podstata vynálezu

25

Vynález překonává tyto nevýhody použitím katalyzátoru, který dává selektivní produkty izobornylakrylátu a methakrylátu a který je výhodnější, než kterýkoliv známý katalyzátor a který představuje nejlepší kompromis mezi výtěžkem a selektivitou vyráběného esteru.

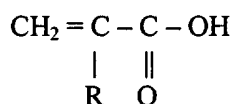
Předmětem vynálezu je způsob přípravy izobornylakrylátu a methakrylátu vzorce

30

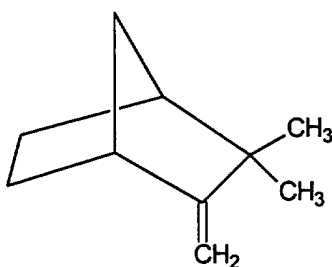


ve kterém R znamená vodík nebo methyl, reakcí akrylové nebo methakrylové kyseliny vzorce

35



s kamfenem vzorce



40

v přítomnosti katalytického množství kyselého katalyzátoru, vyznačující se tím, že jako katalyzátor se používá pevná superkyselina, založená na zirkoniu.

5 Molární poměr kyseliny ke kamfenu je 4:1 až 1:4, výhodně 2:1 až 1:2.

Reakční teplota je mezi 10 až 60 °C, výhodně mezi 30 až 40 °C.

Reakční doba je mezi 2 až 10 hodinami.

10

Je možné použít rozpouštědla, jako je cyklohexan, hexan nebo toluen.

Doporučuje se použít, za probublávání vzduchu, inhibitory, jako je hydrochinon, monomethyl-
ether, hydrochinonu, fenoly, substituované vysoce stericky zavěšenými alkylskupinami, nebo
15 fentiazin, v množství mezi 150 až 3000 ppm, vztaženo na kyselinu.

Výhodně se použije katalyzátor v množství 2 až 20 % hmotn., vztaženo na celkovou vsázku,
výhodně 5 až 15 %, přičemž katalyzátor je produkt reakce hydroxidu zirkoničitého se síranem
amonným a připravuje se následovně:

20

I – Příprava $Zr(OH)_4$

88 g $ZrOCl_2$ oktahydrátu se rozpustí při teplotě místnosti v 800 ml vody v 1-litrovém plášťovém
reaktoru, opatřeném:

25

- míchadlem,
- teploměrem,
- měřičem pH.

30

Přibližně 50 ml 25 % NH_4OH se pomalu přidává při teplotě místnosti tak, aby pH konečného
roztoku bylo v rozmezí 8 až 9.

Získaná bílá sraženina $Zr(OH)_4$ se potom:

35

- 1) promyje vodou k odstranění chloridových iontů,
- 2) suší v sušárně při teplotě 100 °C za sníženého tlaku přes noc.

Takto se získá 40 g suchého $Zr(OH)_4$.

II – Sulfatace a kalcinace

40

$Zr(OH)_4$ a $(NH_4)_2SO_4$ (15 % hmot./ $Zr(OH)_4$) se smíchají za použití mlýnu.

Získaná pevná látka se kalcinuje v suchém vzduchu při teplotě 650 °C.

45

Po ochlazení se získá bílá pevná látka, která se označí ZrSA15.

Příklady provedení vynálezu

50

Příklad 1

Příprava izobornylmethakrylátu (ISOBORMA)

Katalyzátor ZrSA15 (20,5 g), methylether hydrochinonu (0,018 g) a část methakrylové kyseliny (49,5) se vloží do 250 ml plášťového skleněného reaktoru, opatřeného teploměrem. Reaktor a jeho obsah se převedou za probublávání vzduchem na teplotu 35 °C a během 1,5 hodiny se ke směsi přidá kamfen (136 g), rozpuštěný ve zbytku kyseliny methakrylové (43,8 g). Směs se míchá 4,5 hodiny. Ke konci reakce se vzorek reakční směsi analyzuje potenciometricky a plynovou chromatografií za účelem stanovení konverze kamfenu, výtěžku izobornylmethakrylátu, vztaženo na kamfen, a selektivity izobornylmethakrylátu, vztaženo na kamfen.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 2 (srovnávací)

Opakuje se příklad 1 s tím, že se katalyzátor nahradí Amberlystem 15 (A15), kyselou pryskyřicí, obsahující sulfoskupiny.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Výsledky syntézy ISOBORMA

	C (%) Konverze kamfenu	Y (%) ISOBORMA	S (%) Selektivita k ISOBORMA
Příklad 1	74,14	73,4	98,9
Příklad 2	86	75	87,2

V příkladu 2 je lepší konverze, ale je zde více vedlejších produktů.

Z uvedených zkoušek vyplývá, že lepší výtěžek a lepší selektivita se dosáhne při použití ZrSA15.

Příklad 3

Příprava izobornylakrylátu (ISOBORA)

Postupuje se za podmínek, uvedených v příkladu 1 s tím, že methakrylová kyselina se nahradí kyselinou akrylovou. Použije se celkem 75,5 g kyseliny akrylové, přičemž 47,5 g se zavede do reaktoru na počátku. Ke konci reakce se vzorek surové reakční směsi analyzuje stejným způsobem, jako v příkladu 1, aby se stanovila konverze kamfenu, výtěžek izobornylakrylátu, vztažený na kamfen, a selektivita izobornylakrylátu, vztažený na kamfen. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklad 4

Opakuje se příklad 3 s tím, že katalyzátor je nahrazen Amberlystem 15 (A15), kyselou solí, obsahující sulfoskupiny.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 2

Tabulka 2: Výsledky syntézy ISOBORA

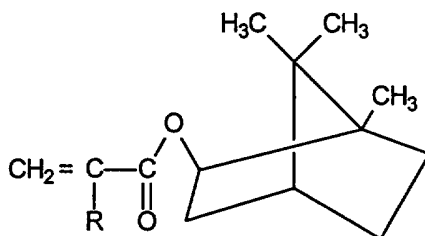
	Konverze kamfenu (%)	Výtěžek ISOBORA (%)	Selektivita ISOBORA (%)
Příklad 3	75,1	73,8	98,2
Příklad 4	88,2	84,7	96,2

5

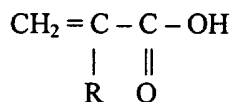
PATENTOVÉ NÁROKY

10

1. Způsob přípravy izobornyl(meth)akrylátu vzorce

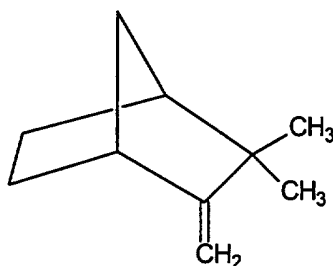


15 ve kterém R znamená vodík nebo methyl, reakcí akrylové nebo methakrylové kyseliny vzorce



20

kde R má uvedený význam, s kamfenem vzorce

25 v přítomnosti katalytického množství kyselého katalyzátoru, **vyznačující se tím**, že jako katalyzátor se používá pevná superkyselina, založená na zirkoniu.

30

2. Způsob přípravy izobornyl(meth)akrylátu podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se jako katalyzátor použije reakční produkt hydroxidu zirkoničitého se síranem amonným.3. Způsob přípravy izobornyl(meth)akrylátu podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že molární poměr kyseliny ke kamfenu je 4:1 až 1:4, výhodně 2:1 až 1:2.

4. Způsob přípravy izobornyl(meth)akrylátu podle kteréhokoli z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se reakční směs uvede do kontaktu s katalyzátorem při teplotě 10 až 60 °C, výhodně při teplotě 30 až 40 °C.

5

Konec dokumentu

10