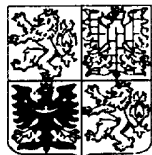


(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **872-93**

(22) Přihlášeno: **12. 05. 93**

(30) Právo přednosti:
15. 05. 92 IT 92/1157

(40) Zveřejněno: **16. 02. 94**
(Věstník č. 2/94)

(47) Uděleno: **21. 11. 97**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **14. 01. 98**
(Věstník č. 1/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 H 15/04

C 07 H 15/10

B 01 J 31/02

(73) Majitel patentu:

ENICHEM S.p.A., Milan, IT;

ENIRICERCHE S.p.A., Milan, IT;

(72) Původce vynálezu:

Borsotti Giampietro, Novara, IT;

Santini Claudio, Novara, IT;

Nataloni Luigi, Bologna, IT;

Pellizzon Tullio, Paderno Dugnano(Milan),
IT;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA, Jívanská 1/1273,
Praha 4, 14021;

(54) Název vynálezu:

Způsob přípravy alkylpolyglukosidů

(57) Anotace:

Způsob přípravy alkylpolyglukosidů obecného vzorce (I) $H-(G)_n-O-R$ (I), ve kterém R znamená alkyl s 8 až 20 atomy uhlíku, který může být rovný nebo rozvětvený, nasycený nebo nenasycený; G znamená radikál vznikající po odstranění molekuly vody z molekuly monosacharidu, obvykle nazývaný "redukujícím cukrem", typickým představitelem jsou hexosa nebo pentosa vzorce $C_6H_{12}O_6$ nebo $C_5H_{10}O_5$; n znamená celé číslo od 1 do 5, reakcí alkoholu s redukujícím cukrem nebo s jeho ekvivalentem v přítomnosti binárního katalyzátoru tvořeného silnou organickou kyselinou a slabou, rovněž organickou bází, které mají K_a v rozsahu 10^{-8} až 10^{-1} . Množství binárního katalyzátoru je 0,001 až 0,1 molu na mol redukujícího cukru nebo jeho ekvivalentu.

Způsob přípravy alkylpolyglukosidů

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu přípravy alkylpolyglukosidů.

Dosavadní stav techniky

10

Obor povrchově aktivních látek dosahuje v posledních letech značného rozvoje. V současné době je značný podíl světového obchodu v této oblasti založen na neiontových povrchově aktivních látkách, zejména na polyethoxylovaných alkoholech a polyethoxylovaných alkylfenolech.

15

Takové neiontové povrchově aktivní látky dosahují značného významu díky svým dobrým detergentním vlastnostem, flexibilitě v různých formulacích (kompatibilita s iontovými povrchově aktivními látkami) a díky nízkým výrobním nákladům.

20

Mimo těchto skupin neiontových povrchově aktivních látek byly v poslední době vyvinuty nové skupiny povrchově aktivních látek, které se vyznačují hydrofilními částmi jinými než jsou polyethoxylové skupiny. Z nich jsou zvláště výhodné estery mono a oligosacharidů vzhledem k nízkým nákladům a vnitřní biodegradabilitě.

25

Nicméně tento typ esterů s dlouhým řetězcem, odvozený např. od kyseliny palmitové není vhodný z praktického hlediska vzhledem k omezené stálosti esterových skupin při hodnotě pH vyšší než 8, která je nezbytná ve většině formulací.

30

Tato omezená chemická stálost byla překonána zavedením etherových vazeb vznikajících reakcí epoxidů s hydroxyethylglukosidem, jak je uvedeno v italském patentu číslo 1, 252, 613.

Zvláště výhodné povrchově aktivní látky jsou také alkylglukosidy, jejichž postupy přípravy byly popsány v řadě patentů.

35

Problémy spojené s jejich přípravou jsou v podstatě následující :

40

- (1) způsoby které zabrání zbarvení výrobků
- (2) výběr nejvhodnějšího katalyzátoru
- (3) způsoby k neutralizaci uvedeného katalyzátoru
- (4) způsoby usnadňující odstraňování přebytku alkoholu destilací.

Pokud se týká katalyzátoru, v řadě patentů ze sedmdesátých let je popsáno použití kyseliny p-toluensulfonové, kyseliny sírové a sulfonových pryskyřic.

45

V poslední době dosáhlo rozvoje např. použití sulfojantarové kyseliny, jak je uvedeno v WO 91/02742, a dionyl-naftalensulfonové kyseliny, uvedené v WO 90/07516.

Pokud se týká problému barvy, řada stávajících patentů uvádí použití, vedle katalyzátoru, redukujících kyselin (EP 77 167) nebo hydroxykyselin /US 4 465 828/.

50

Vznikající produkty jsou před destilací, kterou se má odstranit přebytek alkoholu, neutralizovány určitou bází, jak je to popsáno v US-PS 4 713 447 a EP 132 046.

Pokud se týká oddestilování přebytku alkoholu, v US-PS 4 510 306 a 4 889 925 se uvádí přidání ztekucovadla, které usnadňuje stripování alkoholu.

5 V každém případě základním problémem je redukce polyglukózy, která v důsledku zvýšení viskozity produktu znesnadňuje odstraňování alkoholu.

V přítomnosti velkého množství polyglukózy je produkt polotuhý a znemožňuje použití destilace v tenké vrstvě.

10 V přihlášce PCT 90/07516 je zavedena nová skupina vysoce lipofilních sulfonových kyselin, které značně omezují tvorbu polyglukózy, která způsobuje snížení výtěžku žádaného produktu.

Avšak takové katalyzátory jsou drahé a musí být připravovány pouze za tímto účelem.

15 Přihlašovatel této přihlášky vynálezu zjistil, že produkt glykosidace může být získán prakticky bez nebo s velmi malým množstvím polyglukózy, pokud je reakce provedena v přítomnosti speciálního katalytického systému.

20 Podstata vynálezu

Podstata vynálezu spočívá ve způsobu přípravy alkylpolyglukosidů obecného vzorce I



25 ve kterém

- R znamená alkyl s 8 až 20 atomy uhlíku, který může být rovný nebo rozvětvený, nasycený nebo nenasyčený,

30 - G znamená radikál vznikající po odstranění molekuly vody z molekuly monosacharidu, obvykle nazývaný "redukujícím cukrem". Typickým představitelem jsou hexosa nebo pentosa vzorce $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ nebo $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$,

35 - n znamená celé číslo od 1 do 5.

40 Tento proces obsahuje reakci alkoholu s cukrem nebo jeho ekvivalentem, kterým může být alkylglukosid nebo sloučenina schopná generovat uvedený redukující cukr in situ, přičemž uvedená reakce se provádí v přítomnosti binárního katalyzátoru tvořeného silnou organickou kyselinou a slabou, rovněž organickou bází o hodnotě K_a v rozsahu 10^{-8} až 10^{-1} .

45 Jako příklady silných organických kyselin jsou uvedeny bráněné alkylbenzensulfonové kyseliny, jako je 2,4,6-trimethylbenzensulfonová kyselina a 2,4,6-triisopropylbenzensulfonová kyselina, sekundární a terciární alkylsulfonové kyseliny jako je sekundární alkylsulfonová kyselina, cyklohexankarboxy-1-sulfonová kyselina, 2-hydroxyalkylsulfonové kyseliny, které mohou být získány například z vnitřních epoxidů reakcí s NaHSO_3 nebo odpovídající alkoxyderiváty, které mohou být získány ze stejných 2-hydroxyalkylsulfonových kyselin.

50 Jako příklady slabých organických bází jsou uvedeny pyridin, pikoliny, lutidiny, kollidiny, chinolin, isochinolin, chinaldin, pyrazin, pteridin a tetramethylmočovina.

Katalyzátor se připraví buď odděleně, nebo in situ smícháním ekvivalentního množství uvedených kyselin a bází.

Výhodně se jako katalyzátory používají sole pyridinu nebo chinolinu s alkylbenzensulfonovými kyselinami nebo sekundárními alkylsulfonovými kyselinami. Sekundární alkylsulfonové kyseliny se připraví např. podle postupu uvedeného v italském patentu číslo 1, 230, 155.

- 5 Výhodné jsou zejména chinolinové sole mesitylsulfonové (nebo 2,4,6-trimethylbenzen-sulfonové) kyseliny a sekundárních alkylsulfonových kyselin se 14 až 17 atomy uhlíku (SASA).

Katalyzátor může být použit v množství 0,001 až 0,01 molu na mol redukujícího cukru nebo jeho ekvivalentu, výhodně v množství 0,01 až 0,05 molu.

- 10 Jedinečný charakter tohoto katalyzátoru je demonstrován srovnávacím pokusem popsáním v příkladu 3, ve kterém se reakce provedla v přítomnosti jiných katalyzátorů, včetně konvenční kyseliny, jako je p-toluensulfonová kyselina.

- 15 Provedením srovnávacího pokusu za stejných hodnot teploty, tlaku a rychlosti míchání jako v pokusu z příkladu 2 a odebíráním identických vzorků reakčního produktu každou hodinu, dokud se roztok nestane homogenním a glukóza nezmizí, lze pozorovat významné rozdíly v kinetice tvorby polyglukózy jako vedlejšího produktu, viz graf 1.

- 20 Konečný produkt získaný pomocí binárního katalyzátoru podle vynálezu neobsahuje prakticky žádnou polyglukózu, což je typickým rysem tohoto procesu ve srovnání se současným stavem techniky.

- 25 Použití katalyzátorů popsanych v předchozí části umožňuje snadněji řídit kinetiku reakce, poněvadž například produkty vzorce (I) s vysokým obsahem alkymonoglukosidů [například směsi obsahující více než 70 % produktu vzorce (I), ve kterém je n rovno 1] se získají mnohem snadněji.

- 30 Kromě toho, za použití binárních katalyzátorů se získají konečné produkty mnohem světlejší barvy než odpovídající produkty získané za použití konvenčních kyselých katalyzátorů jako je p-toluensulfonová kyselina a tudíž, jestliže se postup provádí v optimálních podmínkách, není nutné provádět odbarvení konečného produktu.

- 35 Zásaditá složka binárního katalyzátoru se snadno uvolní ke konci reakce přidáním alespoň jednoho ekvivalentu silné báze, která neutralizuje kyselou složku binárního katalyzátoru. Báze se úplně regeneruje během destilace přebytku alkoholu. Volná báze obsahující alkoholickou fázi může být použita, po přidání jednoho ekvivalentu silné kyseliny, opět k další glykosidaci se stejnými výsledky.

- 40 Postup podle vynálezu zahrnuje reakci redukujícího cukru nebo jeho ekvivalentu, kterým může být alkylglykosid nebo sloučenina schopná generovat uvedený redukující cukr in situ s monohydroxyalkoholem obsahujícím 8 až 20 atomů uhlíku v přítomnosti binárního katalyzátoru popsaného v předchozí části, při teplotě 90 až 130 °C při současném odstraňování vody.

- 45 Redukující cukry vhodné pro tyto účely jsou hexosy nebo pentosy, jako je glukóza, mannóza, galaktóza, arabinóza, xylóza, ribóza a podobně.

- 50 Rovněž mohou být použity vyšší cukry nebo substituované sacharidy, které se hydrolyzují, přičemž se získají monosacharidy, jako např. škrob, maltóza, sacharóza, laktóza, maltotrióza, methyl-, ethyl- nebo butylglukosidy. Díky nízkým výrobním nákladům a snadné dostupnosti se výhodně používá glukóza.

Výhodnými alkoholy pro tuto reakci jsou lineární nebo rozvětvené, nasycené nebo nenasyčené primární nebo sekundární alkoholy.

5 Jako příklady alkoholů jsou uvedeny oktylalkohol, decylalkohol, dodecylalkohol, tetradecylalkohol, hexadecylalkohol, oleylalkohol a alkoholy z oxosyntéz s poměrem lineárních částí k rozvětveným 45:55, jako je LIAL 111, LIAL 123, LIAL 145 nebo frakce lineárních alkoholů získané z posledně jmenovaných alkoholů krystalizací (ALCHEM 111, 123, 145).

10 Alkohol se používá v množství rovném nebo větším než je stechiometrické množství redukujícího cukru nebo jeho ekvivalentu, to znamená v poměru 1:2 až 1:10, výhodné v poměru 1:3 až 1:6.

15 Vybraná hodnota molárního poměru podmiňuje charakteristiky konečného produktu vzorce (I). Jestliže je žádán produkt s vysokým polymeračním stupněm (n), reakce se provádí při nízkém poměru jako je 1:2, zatímco jestliže je žádán produkt obsahující převážně alkylmonoglukosid ($n = 1$), použije se molární poměr 1:6.

Alkohol plní navíc funkci reakčního rozpouštědla.

20 Reakce se provádí při teplotě 90 až 130 °C, výhodně při teplotě v rozsahu 110 až 120 °C.

Pro získání většího množství alkylmonoglukosidů [vzorec (I), kde $n = 1$] je výhodné přerušit reakci, když konverze karbohydrátu není úplná.

25 V tomto případě je vhodné ke snadnému odstranění karbohydrátu zředit reakční směs rozpouštědlem, ve kterém je uvedený karbohydrát nerozpustný, například v hexanu, heptanu nebo toluenu.

30 Tato metoda také zajišťuje další výhodu spočívající v tom, že poskytuje reakční směs o nižší viskozitě, tudíž snáze separovatelnou odfiltrováním karbohydrátu.

Ke konci reakce se přidá k reakční směsi na každý mol použitého katalyzátoru alespoň jeden mol silné báze.

35 Pod pojmem "silná báze" se míní hydroxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a alkoxyd alkalických kovů. Výhodné jsou hydroxid sodný a methoxid sodný.

Během tohoto kroku se uvolní ze silné kyseliny použitá organická báze, taková jako je chinolin a během následující destilace se odstraní společně s alkoholem a použije se opět v dalším cyklu.

40 Nezreagovaný alkohol se poté oddestiluje za sníženého tlaku 13,3 až 66,6 Pa (0,1 až 0,5 mm Hg) při teplotě 160 až 180 °C. Destilace se provede na obvyklé aparatuře nebo výhodně na tenkovrstvém odpařovacím zařízení.

45 Zbytek získaný při uvedené destilaci se použije jako takový nebo může být rozpuštěn ve vodě za použití například ekvivalentního množství vody, vztaženo k uvedenému zbytku, přičemž se získá roztok obsahující 50 % hmotnostních zbytku.

50 Následující příklady provedení jsou uvedeny pouze pro ilustraci a v žádném případě neomezují rozsah vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

5 50 g 1–dodekanolu a 90 g bezvodé glukózy se vloží do baňky o obsahu 1 litr, opatřené míchadlem, teploměrem a destilačním nástavcem. Směs se zahřeje na teplotu 118 °C až 120 °C a poté se přidá chinolinová sůl mesitylensulfonové kyseliny. Reakční zařízení se spojí s vývěvou a tlak uvnitř systému se sníží na přibližně 3333 Pa (25 mm Hg). Zahřívání pokračuje dokud se
 10 tvoří voda, což trvá asi 4 hodiny a poté se získá lehce opalescentní roztok. Surová část reakční směsi, rozpuštěná ve směsi isopropanolu a vody v poměru 1:1, vykazuje extinkci při 470 nm 0,6 ($E_{470} = 0,6$). Poté se přidá 0,4 g CH_3ONa a reakční směs se destiluje za sníženého tlaku 13,3 Pa (0,1 mm Hg) v tenkovrstvém odpařovacím zařízení Leybold-Herans, model KDL1, zahříváním na 170 až 180°C. Získá se 425 g 1–dodekanolu, který obsahuje množství chinolinu
 15 odpovídající původně použitému katalyzátoru, který může být použit v dalším pokusu. Zbytek tvoří sklovitý, světle zbarvený produkt s hmotností 150 g. Analýzou prováděnou metodou vysokotlaké kapalinové chromatografie a plynovou chromatografií byl po předchozí silanaci zjištěn obsah jednotlivých komponent:

20	- dodecylmonoglukosid	= 75,0 %
	- dodecyldiglukosid	= 14,8 %
	- dodecyltriglukosid	= 4,9 %
	- dodecyltetraglukosid	= 2,1 %
	- dodecylpentaglukosid	= 1,3 %
25	- glukóza	= nepřítomna
	- polyglukóza	= 0,7 %
	- dodekanol	= 0,5 %

30 Příklad 2

500 g alkoholů LIAL 123 (lineární a rozvětvené C_{12} a C_{13} oxoalkoholy s poměrem lineárních částí k rozvětveným 45:55) a 90 g bezvodé glukózy se vloží do stejného zařízení jako v příkladu 1. Směs se zahřeje na 118 až 120 °C a poté se přidá 1,95 chinolinové soli mesitylensulfonové
 35 kyseliny. Zpracováním směsi způsobem popsaným v příkladu 1 se po šesti hodinách získá lehce opalescentní roztok. Po rozpuštění vzorku surové reakční směsi v isopropanolu a vodě (1:1) byla stanovena extinkce, která byla rovna 1.

Potom se přidá 0,4 g CH_3ONa a reakční směs se destiluje za sníženého tlaku 13,3 Pa (0,1 mm Hg) v tenkovrstvém odpařovacím zařízení Leybold-Herans, model KDL1, zahříváním
 40 na 180 až 190 °C. Destilát, v množství 428 g, tvoří alkoholy LIAL 123 (obsahující chinolin), zbytek, v množství 151 g, tvoří alkylpolyglukosidy, jako sklovitý, lehce zbarvený, pevný produkt. Analýzou prováděnou metodou vysokotlaké kapalinové chromatografie a plynovou chromatografií byl po předchozí silanaci zjištěn následující obsah jednotlivých komponent:

45	- alkylmonoglukosidy	= 72,2 %
	- alkyliglukosidy	= 16,2 %
	- alkyltriglukosidy	= 5,9 %
	- alkyltetraglukosidy	= 2,6 %
50	- alkylpentaglukosidy	= 1,3 %
	- glukóza	= nepřítomna
	- polyglukóza	= 2,3 %
	- volné alkoholy	= 0,5 %

Příklad 3

Srovnávací pokus s různými katalyzátory

- 5 Ve stejném zařízení jako v příkladu 1 a zpracováním stejných množství reagujících látek a použitím stejných postupů s výjimkou toho, že místo chinolinové soli mesitylenové kyseliny, bylo použito ekvivalentních množství (0,0059 mol) následujících katalyzátorů:

- 10 - kyselina p-toluensulfonová (PTS)
 - pyridinium p-toluensulfonát (PTS.Py)
 - pyridinium 2,4,6-trimethylbenzensulfonát (Mes.Py)
 - pyridinová sůl sekundárních alkylsulfonových kyselin (SASA. Py).

- 15 Posledně uvedený katalyzátor byl připraven takto: 25 g technické sekundární alkylsulfonové kyseliny, získané způsobem popsáním v italském patentu číslo 1, 230, 155, obsahující 68 % sekundární alkylsulfonové kyseliny s průměrnou molekulovou hmotností 293,8 % sekundární alkyldisulfonové kyseliny s průměrnou molekulovou hmotností 373,8 % kyseliny sírové, zbytek do 100 = voda, se zpracují přebytkem pyridinu. Získaný sirupovitý roztok se zcela dehydratuje v rotačním odpařováku při 100 °C. Zbytek se rozpustí ve 100 ml ethyletheru. Vzniklá sraženina
 20 tvořená síranem pyridinu se odfiltruje a étherický roztok se koncentruje opět do sucha. Získá se 23 g světle žluté pasty, která se použije jako taková ke glukosidační reakci.

- Během pokusů se odebírají při konstantním intervalu jedné hodiny vzorky obsahující stejná množství reakční směsi. Tyto vzorky se zředí ethyletherem a třikrát se extrahují vodou. Všechny
 25 vodné extrakty se upraví na stejný objem a analyzují se za stejných podmínek vysokotlakou kapalnou chromatografií za použití náplně kolony Hypersil C₁₈ a eluentu H₂O:CH₃CN, gradientu 100 % až 0 % a za použití Scatteringova detektoru.

- 30 Výsledky vyjádřené jako relativní hodnoty povrchu polyglukózy jako funkce času jsou uvedeny na obrázku, ze kterého je patrné, že spojením pyridinu s p-toluensulfonovou kyselinou značně poklesne množství polyglukózy a tento pokles je ještě větší, pokud vzroste stínící efekt sulfonových skupin ve stericky bráněných skupinách.

35

PATENTOVÉ NÁROKY

- 40 1. Způsob přípravy alkylpolyglukosidů obecného vzorce I



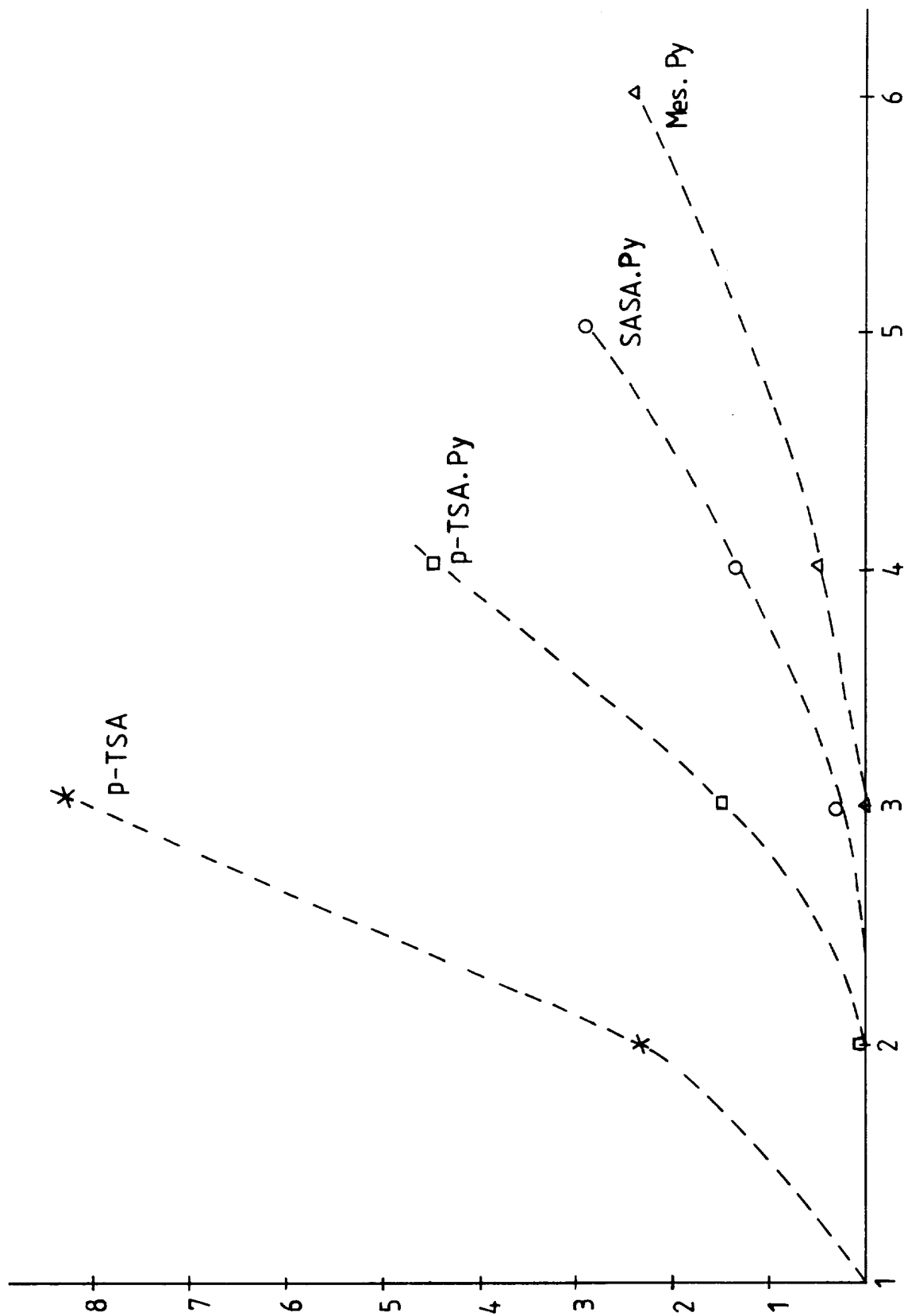
ve kterém

45

- R znamená alkyl s 8 až 20 atomy uhlíku, který může být rovný nebo rozvětvený, nasycený nebo nenasyčený,
 - G znamená radikál vznikající po odstranění molekuly vody z molekuly monosacharidu,
 50 zejména hexosy nebo pentosy vzorce C₆H₁₂O₆ nebo C₅H₁₀O₅,
 - n znamená celé číslo od 1 do 5,

- reakcí alkoholu s redukujícím cukrem nebo a jeho ekvivalentem, kterým může být alkylglukosid nebo sloučenina schopná generovat uvedený redukující cukr in situ, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že reakce se provádí za přítomnosti binárního katalyzátoru, v množství 0,001 až 0,1 molu na mol redukujícího cukru nebo jeho ekvivalentu, tvořeného silnou organickou kyselinou vybranou ze skupiny obsahující C₉₋₃₀alkylbenzensulfonové kyseliny a sekundární a terciární C₉₋₄₀alkylsulfonové kyseliny, a slabou, rovněž organickou bází o hodnotě K_a v rozsahu 10⁻⁸ až 10⁻¹ vybranou ze skupiny obsahující pyridin, pikoliny, lutidiny, kollidiny, chinolin, isochinolin, chinaldin, pyrazin, pteridin a tetramethylmočovinu.
- 10 **2.** Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako alkylbenzen-sulfonová kyselina s výhodou použije 2,4,6-trimethylbenzensulfonová kyselina a 2,4,6-triisopropylbenzensulfonová kyselina.
- 15 **3.** Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jako sekundární a terciární alkylsulfonová kyselina se s výhodou použije sekundární alkylsulfonová kyselina se 14 až 17 atomy uhlíku, cyklohexankarboxy-1-sulfonová kyselina, 2-hydroxy nebo 2-alkoxyalkylsulfonové kyseliny.
- 20 **4.** Způsob podle nejméně jednoho z nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako binární katalyzátor použije katalyzátor vybraný ze skupiny zahrnující pyridinové nebo chinolinové sole s C₉₋₃₀alkylbenzensulfonovými kyselinami nebo sekundárními C₉₋₄₀alkylsulfonovými kyselinami.
- 25 **5.** Způsob podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako binární katalyzátor s výhodou použijí chinolinové sole mesitylsulfonové kyseliny nebo 2,4,6-trimethylbenzen-sulfonové kyseliny a sekundárních alkylsulfonových kyselin obsahujících 14 až 17 atomů uhlíku.
- 30 **6.** Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jako binární katalyzátor se s výhodou použije chinolinová sůl mesitylsulfonové nebo 2,4,6-trimethylbenzensulfonové kyseliny.
- 35 **7.** Způsob podle nejméně jednoho z nároků 1 až 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako binární katalyzátor použije katalyzátor připravený smícháním ekvivalentního množství silné organické kyseliny a slabé organické báze, které jsou uvedeny v předchozích nárocích.
- 8.** Způsob podle nároků 1 až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se binární katalyzátor použije v množství 0,01 až 0,05 mol na mol redukujícího cukru nebo jeho ekvivalentu.
- 40 **9.** Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije molární poměr redukujícího cukru nebo jeho ekvivalentu k alkoholu v rozsahu 1:2 až 1:10.
- 10.** Způsob podle nároku 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije molární poměr redukujícího cukru nebo jeho ekvivalentu k alkoholu v rozsahu 1:3 až 1:6.
- 45 **11.** Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se alkohol použije jako reakční rozpouštědlo.
- 12.** Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že reakce se provede při teplotě od 90 °C do 130 °C.
- 50 **13.** Způsob podle nároku 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že reakce se provede při teplotě od 110 °C do 120 °C.

1 výkres



Konec dokumentu
