

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 567

(21) PV 8242-87.V
(22) Přihlášeno 17 11 87

(40) Zveřejněno 12 02 90
(45) Vydáno 09 09 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 69/54
C 07 C 69/28

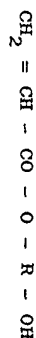
(75) Autor vynálezu

ŠEVČÍK STANISLAV ing. CSc.,
PALEČKOVÁ VĚRA ing., PRAHA
PACOVSKÝ VLADIMÍR, ČERVENÝ ÚJEZD
NOHOVÁ JAROSLAVA,
LUKÁŠ RUDOLF ing. CSc.,
MRÁZEK ZDENĚK ing. CSc., PRAHA
MALÍK MILOŠ ing., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ
KOLÍNSKÝ MILOSLAV dr. ing. CSc., PRAHA

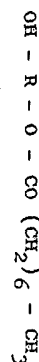
(54)

Kapryloyloxyalkylakrylát a způsob jeho
přípravy

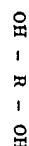
(57) Řešení se týká kapryloyloxyalkylakrylátu obecného vzorce I, kde R je alkylen s 2 až 6 atomy uhlíku. Způsob jeho přípravy spočívá v tom, že se na diol obecného vzorce II, kde R má výše uvedený význam, nejdříve působí kapryloylačním činidlem vybraným ze skupiny sestávající z chloridu, bromidu nebo anhydridu kyseliny kaprylové v přítomnosti aprotické dusíkaté báze vybrané ze skupiny sestávající z pyridinu, triethylaminu, dimethylanilinu a chinolinu za vzniku hydroxyalkylakrylátu obecného vzorce III, kde R má stejný význam jako uvedeno výše, na který se potom působí akryloylačním činidlem vybraným ze skupiny sestávající z chloridu, bromidu a anhydridu kyseliny akrylové v přítomnosti aprotické dusíkaté báze vybrané ze skupiny sestávající z pyridinu, triethylaminu, chinolinu a dimethylanilinu, nebo se postupuje tak, že se na diol obecného vzorce II, kde R je alkylen s 2 až 6 atomy uhlíku působí nejdříve akryloylačním činidlem za výše uvedených podmínek za vzniku hydroxyalkylakrylátu obecného vzorce IV, kde R má výše uvedený význam, na který se poté působí kapryloylačním činidlem vybraným ze skupiny sestávající z chloridu, bromidu nebo anhydridu kyseliny kaprylové v přítomnosti aprotické dusíkaté báze vybrané ze skupiny sestávající z pyridinu, triethylaminu, dimethylanilinu a chinolinu.



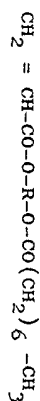
(IV)



(III)



(II)



(I)

Vynález se týká kapryloyloxyalkyl(aryl)akrylátů a způsobu jejich přípravy.

Homopolymery a kopolymery na bázi polymerů, obsahujících esterové skupiny, které slouží jako změkčující komponenty nebo modifikátory tokových vlastností pro polymery, jsou v řadě aplikací nepostradatelnými složkami polymerních směsí. Zvláštní důležitosti nabývají u polyvinylchloridu, u nějž se asi 2/3 světové produkce zpracovávají na tvrdé výrobky (zde nacházejí použití tokové modifikátory apod.) a zbývající 1/3 produkce se zpracovává na měkčené výrobky. Většina měkčeného PVC se dosud vyrábí klasickým způsobem, tj. pomocí nízkomolekulárních látek, které v závislosti na obsahu v polymeru vyvolávají požadované změny ve fyzikálních, resp. fyzikálních chemických vlastnostech polymerů. V řadě případů však systémy PVC - nízkomolekulární změkčovač z různých příčin nevyhovují; mohou to být zdravotní hlediska, nedostatečná životnost nebo ztráta parametrů u zemědělských fólií, u střešních krytin, zemědělských fólií a v řadě dalších aplikací. Nejčastější příčinou zhoršené kvality měkčených výrobků a/nebo jejich snížené životnosti je postupná ztráta změkčujících složek, jež má za následek smrštění spojené se vznikem mechanického napětí ve hmotě výrobku. Současně s poklesem obsahu změkčovačla roste v polymeru jeho modul pružnosti, což má za následek další růst napětí v materiálu, zhoršení mechanických vlastností a zvětšení dispozice k porušení. Ztráta změkčovačel je často doprovázena i ztrátou dalších komponent například světelných stabilizátorů, jejichž úbytek nebo úplné odstranění zpravidla vede k dalšímu zhoršení vlastností a/nebo k významnému snížení životnosti.

PVC zvláště při zpracování na tvrdé výrobky vyžaduje vysoké zpracovatelské teploty (kolem 453 K); vzhledem k nízké tepelné stabilitě PVC je nutné do směsí přidávat stabilizátory, které účinně omezí nežádoucí rozkladné reakce. Stabilizátory jsou však zpravidla značnou zátěží životního prostředí při likvidaci odpadu a vzhledem ke své ceně zvyšují náklady na zpracování.

Uvedené nedostatky PVC jsou celosvětovým problémem, a proto jsou též předmětem trvalého zájmu nejen výrobců, ale i zpracovatelů PVC.

Ke klasickým typům nejčastěji používaných změkčovačel patří ftaláty, hlavně di(2-ethylhexyl)ftalát, estery alifatických dikarbonových kyselin (například dioktyladipát) a fosfáty (zejména trikresylfosfát). U výrobků měkčených pomocí těchto sloučenin dochází k vykvétání a migraci změkčovačel. Studium vztahu mezi chemickou strukturou a migrací (Pastuska G., Barnheim D., Just U., Kautsch. Gummi, Kunst. 1983, 36/10 862 až 5; Jap. patent č. 58 19,348) ukázalo u původních typů možnost modifikací spočívajících v postupném zvětšování kyselinové a/nebo alkoholové složky změkčovačel (Jap. patent č. 58 91,750; Belg. patent č. 901,633; Jap. patent č. 58 129,040; Jap. patent č. 58 59,946; Jap. patent č. 59 15,436; NSR přihl. 3,204,453; Arendt W. D., Plast. Eng. 1979, 35/9/, 46 až 9; Jap. patent č. 59 22,950; Jap. patent č. 59 74,144; Jap. patent č. 58 47,046; SSSR patent č. 779,373; Jap. patent č. 57 03,846; USA patent č. 4,167,504; USA patent č. 4,327,021). Vývoj těchto změkčovačel vyústil v používání polymerních změkčovačel na bázi polyesterů (Whittington W. H., Plast. Compd. 1984, 32; Jap. patent č. 59 98,155; USA patent č. 4,478,961; Jap. patent č. 60 04,343; Jap. patent č. 60 40,162; Jap. patent č. 59 80,408; Jap. patent č. 58 217,538; Jap. patent č. 58 217,539; Deanin D., Zhong-Bai Z., J. Vinyl Technol. 1984, 18; Bender M. H., Lutz J. T., Jr., J. Vinyl Technol. 1979, 197), polyurethanů (Kopál P., Hulman Š., Kočišík M., Kožařství 1984, 217; USA patent č. 4,210,730; USA patent č. 4,212,957; Jap. patent č. 59 33,345; Jap. patent č. 59 189,157), kopolymerů ethylenu s vinylacetátem eventuálně ještě s oxidem uhelnatým (Jap. patent č. 59 33,345; Jap. patent č. 58 103,547; Jap. patent č. 59 68,362; Jap. patent č. 59 36,153) a s kaučuky (Kopál P., Hulman Š., Kočišík M., Kožařství 1984, 217; NSR přihl. 3,331,320; NSR patent č. 210,546; NSR přihl. 3,229,078; NSR přihl. 3,229,079; NSR přihl. 3,229,130; NSR přihl. 3,229,131).

Účinné je používání směsí polymerů a/nebo kopolymerů, zejména blokových (USA patent č. 4,210,730; USA patent č. 4,212,957; Jap. patent č. 59 68,362; Jap. patent č. 59 36,153).

Jiným vývojovým směrem je (Jap. patent č. 58 173,137; Jap. patent č. 59 223,743; Jap. patent č. 57 76,057; Jap. patent č. 58 89,636) snižování migrace nízkomolekulárních změkčovadel vyvolané přidáváním kysličníků, solí, křemičitanů různých kovů, a to samotných nebo ve směsích s vosky (Jap. patent č. 59 223,743) nebo s mastnými kyselinami (Jap. patent č. 58 173,137; Jap. patent č. 57 76,057); dalšími přísadami mohou být vícefunkční amidy (Jap. patent č. 58 89,636), silikonové deriváty (Jap. patent č. 57 103,648; Jap. patent č. 58 35,537; Jap. patent č. 59 33,343; Jap. patent č. 59 08,744). Rovněž kombinace změkčovadel (nízkomolekulárních a polymerních) (Jap. patent č. 53 152,1985; Jap. patent č. 59 33,345; GB přihl. 2,025,431; Jap. patent č. 59 105,045) vedla ke snížení migrace a ke zvýšené odolnosti vůči extrakci změkčovadel účinkem vody nebo organických kapalin (GB přihl. 2,025,431).

Migrace změkčovadel byla snížena také dodatečným síťováním (Jap. patent č. 59 33,344; Jap. patent č. 57 164,140) například reakcí -OH skupin (zavedených do PVC kopolymerací s 2-hydroxypropylakrylátem) s diisokyanátem (Jap. patent č. 59 33,344). Speciálními případy síťování jsou povrchová síťování vyvolaná plazmatem (Hojou K., Nakatani T., Iida K., Nanay K., Kogakuin Daigaku Kenkyu Hokoku 1980; 269; Fr. přihl. 2,459,262; NSR přihl. 3,039,853; Jap. patent č. 55 13,753; Jap. patent č. 55 16,059; GB přihl. 2,027,038; NSR přihl. 3,019,931; NSR patent č. 3,041,946; GB přihl. 2,025,981; NSR patent č. 2,925,799; Jap. patent č. 58 42,628; NSR přihl. 2,923,800; NSR přihl. 3,023,176) eventuálně za přítomnosti síťujícího činidla (NSR přihl. 3,023,176) účinkem UV záření (NSR přihl. 2,847,304; Jap. patent č. 54 64,573; NSR přihl. 3,016,048; NSR přihl. 3,040,752; NSR přihl. 3,040,940; Fr. přihl. 2,470,142). Povrch lze však také opatřit ochrannou vrstvou z jiného polymeru (Jap. patent č. 60 143,956; Evrop. patent č. 99,220; Be g. patent č. 894,471; Brit. patent č. 2,137,268; Jap. patent č. 58 46,961; Jap. patent č. 59 138,239; NSR přihl. 3,005,697; Jap. patent č. 59 74,178; Jap. patent č. 56 129,233).

Zvláštní kapitolu tvoří tzv. vnitřní měkčení; založené na přípravě kopolymeru změkčující složky s vinylchloridem například firma Stauffer (Evrop. přihl. 11,415) patentovala terpolymer s obsahem 50 až 80 % vinylchloridu, 3 až 47 % alkylakrylátu a 47 až 7 % bis(alkyl)vinylfosfátu, který je vhodný, eventuálně s dalšími kopolymery (např. ethylen-oxid uhelnatý - vinylacetát) (Jap. patent č. 57 147,538; Evrop. přihl. 1117,000) nebo polyurethanem (USA patent č. 4,350,792) či chlorovaným polyethylenem (Evrop. přihl. 117,000), do směsí na střešní krytiny apod. Terpolymer vinylchloridu s alkylakrylátem a bis(alkyl)vinylfosfátem se také používá pro úpravu a ochranu povrchů v automobilovém průmyslu (USA patent č. 4,343,856; USA patent č. 4,496,628).

Další typ měkčeného PVC je složen z kopolymeru vinylchloridu, alkylakrylátu a maleátu nebo fumarátu (NSR přihl. 2,639,171). Také blokové kopolymery složené ze střídajících se bloků PVC a polyesteru nebo polyetheru dosahují žádaných vlastností měkčeného PVC bez problémů působených migrací nízkomolekulárních změkčovadel (blokové kopolymery se připravují z PVC zakončeného -OH skupinami, které reakcí s diisokyanátem zavedou do PVC isokyanátové skupiny schopné reakce s polyesterem nebo polyetherem - USA patent č. 4,248,979). Vinylchlorid - samotný nebo ve směsi s jinými komonomery - může být naručován na řadu homopolymerů nebo kopolymerů (například polyurethan /Belg. patent č. 894,300; Jap. patent č. 59 11,347/, kopolymer ethylenu s vinylacetátem /Jap. patent č. 58 49,154; Jap. patent č. 58 54,957; Jap. patent č. 58 57,412; Jap. patent č. 58 22,066/ směs polyurethanu a kopolymeru ethylenu s vinylacetátem (Jap. patent č. 58 93,712; Jap. patent č. 59 93,712)) nebo naopak jiný monomer (akrylát) může být roubován (USA patent č. 4,480,076) na PVC (příprava ohebných polymerů). Roubováním polyurethanu připraveného z adipátu a alifatického diisokyanátu směsí vinylchloridu a butylakrylátu nebo vinylidenchloridu vznikají měk-

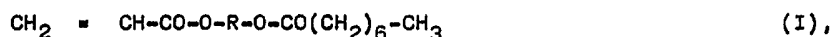
ké polymery (Bel. patent. č. 894,300).

Rovněž směsi roubovaných kopolymerů (například vinylchlorid roubovaný na kopolymer ethylenu s vinylacetátem a akrylát (methyl, amyl nebo lauryl) roubovaný na PVC) nevykazují žádanou migraci (Jap. patent č. 57 195,138). K částečnému naroubování vinylchloridu na polyester dochází při polymeraci vinylchloridu v přítomnosti polyesteru (Čs. autorské osvědčení č. 209664). Do polymerační směsi lze přidat stabilizátor struktury, například triallylkyanurát (Čs. autorské osvědčení č. 209 664).

Z uvedeného přehledu technických řešení problematiky migrace změkčovadel vyplývá, že nejspolehlivějším způsobem k zábraně migrace je chemická vazba změkčujících složek na řetězce PVC.

Pokud jde o vypracování tvrdého PVC, lze zpracovatelské podmínky příznivě ovlivnit použitím aditiv (zejména tokových modifikátorů (C. Bluestein v "Encyclopedia of polymer science and technology; plastics, resins, rubbers, fibers"; vol. 8, str. 325 až 338)), která alespoň přechodně ((J. T. Lutz, Jr.: Polym.-Plast. Technol. Eng. 21 (2), 99 až 109)) upraví viskozitní chování taveniny. Pak při nižší teplotě, a tedy i nižším termickém namáhání polymeru, se sníží viskozita taveniny natolik, že polymer i při snížené teplotě dokonale zatéká do forem (úspora energie, stabilizátoru, snížení zátěže životního prostředí při aplikaci a zejména při likvidaci odpadu).

Předmětem předloženého vynálezu jsou kapryloyloxyalkylakryláty obecného vzorce I



kde R je alkylen s 2 až 6 atomy uhlíku,

Způsob přípravy kapryloyloxyalkylakrylátů podle vynálezu spočívá v tom, že se na dioly obecného vzorce II



kde R má výše uvedený význam, nejdříve působí kapryloylačním činidlem vybraným ze skupiny sestávající z chloridu, bromidu nebo anhydridu kyseliny kaprylové v přítomnosti aprotické dusíkaté báze vybrané ze skupiny sestávající z pyridinu, triethylaminu, dimethylanilinu a chinolinu za vzniku hydroxyalkylkaprylátu obecného vzorce III



kde R má stejný význam jako ve vzorci I; na který se potom působí akryloylačním činidlem vybraným ze skupiny sestávající z chloridu, bromidu a anhydridu kyseliny akrylové v přítomnosti aprotické dusíkaté báze vybrané ze skupiny sestávající z pyridinu, triethylaminu, dimethylanilinu a chinolinu.

Hydroxyalkylkapryláty jsou látky nové, které nebyly dosud v literatuře popsány.

Lze však postupovat také tak, že se nejdříve připraví hydroxyalkylakrylát obecného vzorce IV



kde R má výše uvedený význam; na který se potom působí kapryloylačním činidlem vybraným ze skupiny sestávající z chloridu, bromidu nebo anhydridu kyseliny kaprylové v přítomnosti aprotické dusíkaté báze, vybrané ze skupiny sestávající z pyridinu, triethylaminu, dimethylanilinu a chinolinu.

Kapryloyloxyalkylakryláty se tedy připravují podle vynálezu postupnou acylací diolů odpovídajícími acylačními činidly zavádějícími kaprylové a akrylové skupiny do molekuly.

Acylace se provádějí v přítomnosti aprotických bází, které jednak aktivují acylační

čínidlo, jednak z reakční směsi odnímají chlorovodík.

I když jsou možné acylace v obojím pořadí, má postup založený na zavedení kapryloylové skupiny jako první a na následovné akryloylaci oproti postupu s obráceným pořadím acylací výhodu ve snížené možnosti nežádoucí samovolné polymerace během syntézy.

Dalším způsobem přípravy kapryloyloxyalkylakrylátů je podle vynálezu způsob, který spočívá v tom, že diol obecného vzorce II



kde R má výše uvedený význam, se esterifikuje kyselinou kaprylovou za vzniku hydroxyalkylkaprylátu vzorce III

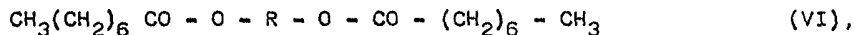


kde R má výše uvedený význam, na který se potom působí akryloylačním činidlem vybraným ze skupiny sestávající z chloridu, bromidu nebo anhydridu kyseliny akrylové v přítomnosti aprotické dusíkaté báze, vybrané ze skupiny sestávající z pyridinu, triethylaminu, dimethylanilinu a chinolinu.

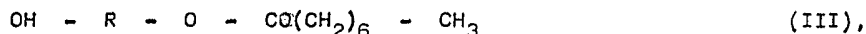
Dále je také možno postupovat tak, že se ester kyseliny kaprylové, například alkylkaprylát obecného vzorce V



kde R' = alkyl s 2 až 6 atomy případně alkylendikaprylát obecného vzorce VI



kde R má výše uvedený význam, podrobí glykolýze za použití alkoxidu alkalického kovu, například glykolátu sodného, jako katalyzátoru a vzniklý produkt obecného vzorce III



se podrobí akryloylaci za výše uvedených podmínek.

Vynález je dále vysvětlen na příkladech, aniž se na ně omezuje.

Příklad 1

Syntéza 2-kapryloyloxyethylakrylátu (KOEa)

Do roztoku čerstvě předestilovaného akryloylchloridu (1,12 mol; 101,4 g) v benzenu (300 ml) byl za stálého míchání při teplotě 278 až 284 K přidán roztok 2-hydroxyethylkaprylátu (HEK) (1 mol; 183,3 g) v pyridinu (1,25 mol; 98,9 g; 100,7 ml) a směs byla při reakční teplotě ještě 2 hodiny míchána. Reakci je nutné provádět v suchém prostředí, aby vlivem vlhkosti nedocházelo k nežádoucí hydrolýze akryloylchloridu. I při pečlivém vysušení použitých látek i aparatury je třeba pracovat s nadbytkem akryloylchloridu, jinak reakce neproběhne kvantitativně a při separaci 2-kapryloyloxyethylakrylátu destilací dochází ke ztrátám v důsledku obtížného dělení 2-kapryloyloxyethylakrylátu od 2-hydroxyethylkaprylátu. Reakci je výhodné provádět s nadbytkem (11 %) výchozího akryloylchloridu. Reakční směs byla extrahována 800 ml 2 % HCl, vzniklá emulze byla rozražena přidávkou etheru a vodní vrstva byla opakovaně extrahována etherem do negativní reakce na 2-kapryloyloxyethylakrylát. Spojené etherické extrakty byly promyty vodou, roztokem hydrogenuhlíkatu draselného (HKCO_2), vodou a vysušeny síranem hořečnatým (MgSO_4). Ether byl oddestilován.

ván za normálního tlaku a produkt byl po přidavku oktylpyrokatechinu jako inhibitoru předestilován. Celkový výtěžek surového produktu činil 74,9 % látky.

Získané frakce obsahovaly 60 až 93 % 2-kapryloyloxyethylakrylátu. Redestilací byl získán produkt o čistotě až 99,8 % 2-kapryloyloxyethylakrylátu, Teplota varu 111 °C/66,7 Pa.

Elementární analýzy - pro $C_{13}H_{22}O_4$ - vypočteno: 64,44 % C; 9,15 % H; nalezeno: 64,23 % C; 9,41 % H, výsledky infračervené spektroskopie [CH_3 asym. 2 970 cm^{-1} , sym. 2 885 cm^{-1} (velmi slabý pás), $-CH_2-$ asym. 2 940 cm^{-1} , sym. 2 865 cm^{-1} ; $-CO-$ 1 740 cm^{-1} ; $CH_2=C$ 1 640 a 1 620 cm^{-1} a 990 a 970 cm^{-1} , $C=C-CO-OR$ 1 195 a 1 170 cm^{-1}] a ^{13}C - NMR analýza [spektrometr Varian XL-200 při 50 MHz, v $CDCl_3$ roztoku za laboratorní teploty s použitím HMDS jako vnitřního standardu: CO (171,60; 163,96 ppm), $CH_2=$ (129,30 ppm), $CH=$ (126,11 ppm), CH_2-O (60,39; 59,93 ppm), CH_2 (32,20; 29,73; 27,12; 26,99; 22,97; 20,67 ppm), CH_3 (12,12 ppm)] potvrdily očekávanou strukturu.

Příklad 2

Reakce kaprylanu sodného s 2-chlorethanolem v 2-ethoxyethanolu

Kaprylan sodný (2 moly) byl připraven neutralizací kyseliny kaprylové (2 moly; 228,4 g; 317,4 ml) v 750 ml xylenu hydroxidem sodným (2 moly; 80 g) ve vodě (160 ml). Reakční směs byla odvodněna a potom zahřívána s chlorethanolem (2,1 mol; 170 g; 204,4 ml) za přidavku rozpouštědla 2-ethoxyethanolu (1000 ml) k varu po dobu 28 hodin. Vyloučený NaCl byl odfiltrován a promyt 2-ethoxyethanolem. Destilací filtrátu bylo získáno celkem 66 % 2-hydroxyethylkaprylátu.

2-hydroxyethylkaprylát byl charakterizován t. v. 414 °K/266 Pa; čistota byla ověřena pomocí GC. Elementární analýza (pro $C_{10}H_{20}O_3$ vypočteno: 63,79 % C; 10,71 % H; nalezeno 63,54 % C; 10,93 % H), výsledky IČ spektroskopie [$-OH$ široký pás s maximem při 3 450 cm^{-1} , $-CH_2-$ asym. 2 940 cm^{-1} , $-CH_2-$ sym. 2 865 cm^{-1} , CH_3- asym. 2 970 cm^{-1} , sym. 2 890 cm^{-1} , $-CO-$ 1 735 cm^{-1} (štěpen přítomností $-OH$ skupin též na 1 720 cm^{-1})] a NMR ^{13}C analýzou [spektrometr Varian XL-200 při 50 MHz, roztok v $CDCl_3$, HMDS jako vnitřní standard, laboratorní teplota]: CO (172,39 ppm), CH_2O (63,93; 59,12 ppm), CH_2 (32,27; 29,72; 27,17; 26,99; 22,99; 20,67 ppm), CH_3 (12,12 ppm)/ jsou v souladu s očekávanou strukturou. Dále bylo postupováno podle příkladu 1.

Příklad 3

Glykolýza ethylendikaprylátu

V bezvodém ethylenglykolu (3 moly; 186 g) byl rozpuštěn sodík (0,01 gatom; 0,23 g) a potom byl přidán ethylendikaprylát (1 mol; 314 g) a reakční směs byla po dobu 5 hodin zahřívána k varu (podle TLC analýzy již po 2 hodinách z reakční směsi vymizí ethylendikaprylát). Výtěžek 2-hydroxyethylkaprylátu činil 92 %. Dále bylo postupováno podle příkladu 1.

Příklad 4

Reakce ethylenglykolu s kapryloylchloridem

Do směsi ethylenglykolu (3 moly; 186 g) a pyridinu (0,6 mol; 47,4 g) byl během 1,5 hodiny přikapán kapryloylchlorid (0,602 mol; 98 g). Směs po 2 hodinách míchání za laboratorní teploty a stání přes noc byla 3x extrahována benzenem (100 + 50 + 25 ml), benzenový extrakt byl třepán s 10 % vodným roztokem $NaHCO_3$ (2 x 30 ml) a vodou; benzen byl odpařen na rotační odparce a destilací byly získány 4 surové frakce o čistotách 79,9 - 97,9 % při celkovém výtěžku 2-hydroxyethylkaprylátu 79,5 %. Dále bylo postupováno podle příkladu 1.

Příklad 5**Reakce ethylenglykolu s anhydridem kyseliny kaprylové**

Do vroucího suchého ethylenglykolu (3,16 mol; 196 g) byl přikapán anhydrid kyseliny kaprylové (0,477 mol; 129 g) a směs byla ještě další 4 hodiny vařena. Po ochlazení byla směs extrahována 2 x benzenem (100 + 20 ml); benzen byl odpařen na rotační odparce a zbytek byl destilován. Bylo získáno 142,75 g 2-hydroxyethylkaprylátu (159 % teorie), což prokázalo; že téměř 2/3 vzniklé kyseliny kaprylové se za podmínek experimentu esterifikovalo glykolem. Surové frakce dosahovaly čistoty 88,9 až 97,5 % 2-hydroxyethylkaprylátu. Dále se postupovalo podle příkladu 1.

Příklad 6**Reakce kyseliny kaprylové s ethylenglykolem**

Zahříváním kyseliny kaprylové (1,25 mol; 180 g) s ethylenglykolem (8,27 mol; 513,5 g) k varu po dobu 5 hodin a postupnou destilací byly získány 3 frakce s obsahem 68,6 až 97,8 % 2-hydroxyethylkaprylátu v celkovém výtěžku 61,3 %. Vedle 2-hydroxyethylxyethylkaprylátu v celkovém výtěžku 61,3 %. Vedle 2-hydroxyethylkaprylátu vzniklo také z 21 % kyseliny kaprylové ethylendikaprylát. Při analogickém pokusu po 7 hodinách zahřívání byla reakční směs místo přímé destilace předem extrahována benzenem a benzenový extrakt vodou. Kyselina kaprylová byla ze 60,6 % spotřebována na 2-hydroxyethylenkaprylát a z 21,5 % kyseliny vznikl ethylendikaprylát; destilací však byly získány frakce o čistotě 97,6 až 98,5 % u surového produktu. Dále se postupovalo podle příkladu 1.

Příklad 7**Azeotropická kyselá katalyzovaná esterifikace ethylenglykolu kyselinou kaprylovou s entraínerem lehčím než reakční voda**

Směs kyseliny kaprylové (8 mol; 1153,8 g; 1269,5 ml), ethylenglykolu (8 mol; 1003,2 g; 901,3 ml) kyseliny p-toluensulfonové (0,233 mol; 40 g) a benzenu (800 ml) byla pod univerzálním azeotropickým nástavcem zahřívána k varu po dobu 8,25 hodiny. Po ochlazení byla směs extrahována vodou, roztokem NaHCO₃ a opět vodou; k rozrážení emulze bylo použito přídatku etheru. Bylo získáno 900 g produktu (60 %) s t. v. 397 až 400 K/266 Pa, Dále bylo postupováno podle příkladu 1.

Příklad 8**Azeotropická esterifikace ethylenglykolu kyselinou kaprylovou a entrainem těžším než reakční voda**

Směs kyseliny kaprylové (8,3 mol; 1200 g), ethylenglykolu (54,6 mol; 3423,3 g) a chloroform (1470 g; 1000 ml) byla zahřívána k varu pod univerzálním azeotropickým nástavcem. Po oddestilování rozpouštědla byl při 2 kPa oddestilován ethylenglykol. Výtěžek surového produktu 1 330,4 g (85 % 2-hydroxyethylenkaprylátu o čistotě 93 %). Dále se postupovalo podle příkladu.

Příklad 9**Esterifikace 1,6-hexandiolu kyselinou kaprylovou**

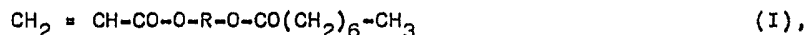
Směs kyseliny kaprylové (110,5 g; 0,7662 mol) a 1,6-hexandiolu (600 g; 5,077 mol) byla zahřívána na teplotu max. 473 K po dobu 5 hodin, během níž oddestilovalo 25 g organických těkavých látek a vody. Nadbytečný 1,6-hexandiol byl oddestilován ve vakuu (do 383 K/8Pa) a zbytek byl po ochlazení zředěn benzenem (750 ml). Benzenový roztok byl extrahován vodou (3 x 250 ml), rozpouštědlo bylo odpařeno a produkt byl předestilován přes krátkou prázdnou kolonu (100 x 25 mm). T. v. 6-hydroxyhexylkaprylátu (HHK) 393 K/8Pa. Výtěž-

žek hlavní frakce 157,2 g (84 %) HHK v čistotě 98,6 %. Akryloylace HHK byla provedena podle postupu uvedeného v příkladu 1.

Syntézu 2-kapryloyloxyethylakrylátu (KOEa) lze provést také tak, že se 2-hydroxyethylakrylát (HEK) připraví některým ze způsobů známým z literatury, například esterifikací kyseliny kaprylové ethylenglykolem (Kazuo Kitamura, Noboru Tachikawa: Yukagaku 14 (5), 250 až 4 (1965), eventuálně za přítomnosti silně kyselého katechu (Pishnamazzade B. F., Orudzheva T. M., Shikhalieva R. A.: Azerb. Khim. Zh. 1969 (2), 83 až 5, reakcí koncentrovaných vodných roztoků kaprylanu sodného s 2-chlorethanolem (Zeinalov B. K., Nasirov A. B., Radzhalov D. T., Karimov P. M.: Azerb. Neft. Khoz. 46 (3), 41 až 2 (1967); Akhmedov A. J.: Katal. Prevrashch. Org. Soedin. 1981, 9 až 14 (ed. by Akhmedov Sh. T.) Izd. Azerb. Univ., Baku, USSR), homogenním oxidativním štěpením cyklického acetátu kaprylaldehydu s glykolem účinkem t-butylhydroperoxidu za katalytického účinku trifluoracetát paladium t-butylperoxidu ((Takahiro Hosokawa, Yasushi Imada, Shon-Ichi Murahashi: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, (21), 1245 až 6) a nekatalyzovanou alkoholýzou kaprylonitrilu ethylenglykolem a potom provede jeho akryloylace za podmínek podle vynálezu.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Kapryloyloxyalkylakrylát obecného vzorce I



kde R je alkylen s 2 až 6 atomy uhlíku.

2. Způsob přípravy kapryloyloxyalkylakrylátu obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se na dioly obecného vzorce II



kde R má výše uvedený význam, nejdříve působí kapryloylačním činidlem vybraným ze skupiny sestávající z chloridu, bromidu nebo anhydridu kyseliny kaprylové v přítomnosti aprotické dusíkaté báze vybrané ze skupiny sestávající z pyridinu, triethylaminu, dimethylanilinu a chinolinu za vzniku hydroxyalkylakrylátu obecného vzorce III



kde R má stejný význam jako v bodě 1, na který se potom působí akryloylačním činidlem vybraným ze skupiny sestávající z chloridu, bromidu a anhydridu kyseliny akrylové v přítomnosti aprotické dusíkaté báze, vybrané ze skupiny sestávající z pyridinu, triethylaminu, chinolinu a dimethylanilinu.

3. Způsob přípravy kapryloyloxyalkylakrylátu obecného vzorce I, vyznačující se tím, že na sloučeninu obecného vzorce IV



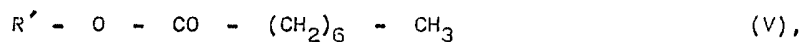
kde R má výše uvedený význam působí kapryloylačním činidlem vybraným ze skupiny sestávající z chloridu, bromidu nebo anhydridu kyseliny kaprylové v přítomnosti aprotické dusíkaté báze vybrané ze skupiny sestávající z pyridinu, triethylaminu, dimethylanilinu a chinolinu.

4. Způsob přípravy kapryloyloxyalkylakrylátu obecného vzorce I, vyznačující se tím, že diol obecného vzorce II

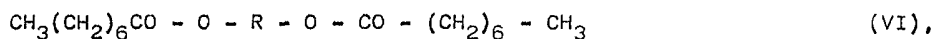


kde R má výše uvedený význam, na který se potom působí akryloylačním činidlem vybraným ze skupiny sestávající z chloridu, bromidu nebo anhydridu kyseliny akrylové v přítomnosti aprotické dusíkaté báze, vybrané ze skupiny sestávající z pyridinu, triethylaminu, dimethylanilinu a chinolinu.

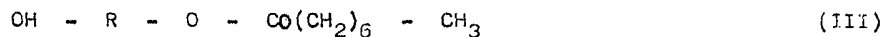
5. Způsob přípravy kapryloyloxyalkylakrylátu obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se ester kyseliny kaprylové, například alkylkaprylové obecného vzorce V



kde R' = alkyl s 2 až 6 C atomy případně alkylendikaprylát obecného vzorce VI



kde R má výše uvedený význam, podrobí glykolýze za použití alkoxidu alkalického kovu, například glykolátu sodného, jako katalyzátoru a vzniklý produkt obecného vzorce III



se podrobí akryloylaci za výše uvedených podmínek.