



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

252 800

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 02 86
(21) PV 1338 - 86.S

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 69/54

(40) Zveřejněno 12 02 87
(45) Vydáno 30.4.1989

(75)
Autor vynálezu

HEYBERGER ALEŠ ing., CSc.,
VESELÝ VÁCLAV ing., CSc.,
PROCHÁZKA JAROSLAV doc., ing., CSc., PRAHA,
ČERMÁK JAN ing., DrSc., HLÁSNÁ TŘEBÁŇ

(54)

Způsob kontinuální rafinace 2-hydroxyetoxyetylosteru
kyseliny metakrylové

Způsob kontinuální rafinace 2-hydroxyetoxyetylosteru kyseliny metakrylové z reakční směsi připravené reesterifikací metyl- nebo etylesteru kyseliny metakrylové diethylenglykolem za katalytického působení alkoholátů alkalických kovů, zejména metylátu nebo glykolátu sodného, popřípadě kvarterních amoniových bází, spočívající v tom, že se vodou zředěná reakční směs podrobí protiproudé kontinuální extrakci organickým rozpouštědlem typu alkanů s teplotou bodu varu 40 až 120 °C nebo jejich směsí, nejlépe hexanem nebo heptanem za působení vibračního pohybu, přičemž se zředěná reakční směs rozptyluje v kapky do uvedeného alkanového rozpouštědla a následně se podrobí protiproudé kontinuální extrakci éterovým rozpouštědlem, s výhodou dietyloxyeterem za působení vibračního pohybu, přičemž je možné rozptylovat v kapky buď reakční směs, nebo rozpouštědlo.

Vynález se týká způsobu kontinuální rafinace 2-hydroxyetoxyetylésteru kyseliny metakrylové vzorce I

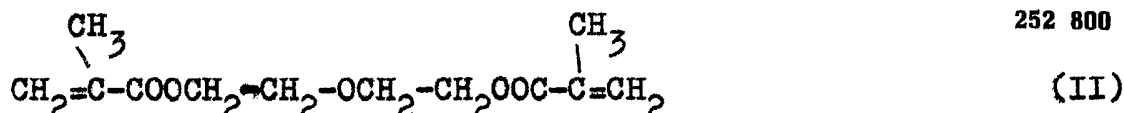


z reakční směsi. Sloučenina I je základní monomer, který se polymerací převádí v hydrofilní polymery, používané v oblasti léčebné protetiky, např. jako náhrada tělních orgánů, při výrobě kontaktních čoček apod. a též k některým průmyslovým účelům, např. k přípravě farmaceutických forem, jako náplň chromatografických kolon apod.

V průmyslovém měřítku se látka vzorce I vyrábí především dvěma způsoby:

a) Z kyseliny metakrylové, která se kondenzuje s etylenoxidem za katalytického působení kysličníků kovů, např. mědi, chromu nebo zinku. Tímto způsobem vyráběný 2-hydroxyetoxyetyl-ester obsahuje nezreagovanou výchozí kyselinu metylmetakrylovou, nežádoucí dietylenglykolmetakrylát a další vedlejší reakční produkty v poměrně vysokém množství a je nutné jej pečlivě rafinovat, zejména při použití pro léčebnou protetiku a farmaceutiku.

b) Reesterifikací metylesteru nebo etylesteru kyseliny metakrylové dietylenglykolem za katalytického působení alkoholátů alkalických kovů, nejlépe metylátu sodného, glykolátu sodného nebo kvarterních amoniových bází. Produkt, který se tímto způsobem získává, obsahuje vždy látku vznikající dvojnásobnou reesterifikací dietylenglykolu metylesterem kyseliny metakrylové (dále diester) vzorce II



který vzniká v množství až 7 hm. %, dále obsahuje nezreagovaný metylmetakrylát a dietylglykol a konečně i metanol. Z monomeru vzorce I, který obsahuje zejména diester vzorce II v množství nad 1 hm. % nelze vůbec vyrábět některé druhy kontaktních čoček, protože polymer nevyhovuje po mechanické stránce zejména při jeho obrábění. Výhodou tohoto způsobu přípravy je, že reakční směs nikdy neobsahuje nezreagovanou kyselinu metylmetakrylovou. Řadou pokusů bylo prokázáno, že diester vzorce II nelze odstranit frakční destilací ani úpravou reakčních podmínek uvedené reesterifikace.

Jediný známý rafinační postup je založen na kapalinové extrakci popsané v popise vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 241810.

Extrakce se provádí dosud opakovaným rozptýlením reakční směsi, která je zředěna vodou v poměru 2:1 do organické fáze, kterou tvoří např. petroléter nebo alkany. Rozptylování se provádí rozptylováním pomocí rotačního pohybu a následujícím usazením kapalných fází.

Nyní bylo zjištěno, že nejlépe se dávkuje vždy 3krát vodný rafinát k organickému rozpustidlu v objemovém poměru 1:4. Tímto způsobem je vyextrahován nezreagovaný metylester kyseliny metylmetakrylové a diester vzorce II, zatímco 2-hydroxyetyetyler vzorce I zůstává ve vodné fázi, ke které se přidá chlorid sodný v hmotnostním poměru 1:1, vztaženo na ester. Poté se provádí extrakce esteru kyseliny metakrylové opět 3krát opakovaným rozptylováním vodné fáze do éteru v hmotnostním poměru 4:1. Při opakovaném rozptylování a usazování se v obou případech používá vždy čistého rozpustidla.

Popsaný způsob má několik nedostatků. Předně je vsádkový, což s sebou přináší rychlý růst objemu zařízení s růstem kapacity výroby a značný podíl manuální kvalifikované práce.

Dále se podle uvedeného způsobu předpokládá pouze jednorázový kontakt s rozpouštědlem, což vede k velké spotřebě rozpouštědla a k vysoké energetické náročnosti při jeho regeneraci. Další velkou nevýhodou popsaného způsobu je uvolňování esteru vzorce I z vodné fáze vysolováním, což způsobuje korozi zařízení a znečištění vodného roztoku nezreagovaného diglykolu

chlорidem sodným, čímž je znemožněno jeho následné využití a konečně dochází k velkým, až 50 %ním ztrátám produktu.

Způsob kontinuální rafinace 2-hydroxyetoxyetylésteru kyseliny metakrylové podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že se reakční produkt zředěný vodou v hmotnostním poměru 1:2 přivádí kontinuálním způsobem do těsného protiproudého styku s organickým rozpouštědlem typu alkanů nemísitelným s vodou s teplotou varu 40 až 120°C, tím, že se vodná fáze rozptyluje v kapky do organického rozpouštědla za pomoci vibračního pohybu. Přitom kapky vodné fáze klesají dolů, protože mají specifickou hmotnost vyšší než organické rozpouštědlo. Rozpouštědlo nasycené nezreagovaným metylesterem kyseliny metakrylové a diesterem vzorce II se regeneruje oddestilováním, zatímco vodná fáze obsahující 2-hydroxyetoxyetyléster kyseliny metakrylové a nezreagovaný diethylenglykol se přivádí opět kontinuálním způsobem do těsného protiproudého styku s organickým rozpouštědlem s vodou nemísitelným éterem, například dietyléterem. Vodná fáze se rozptyluje v kapky do organického rozpouštědla, např. dietyléteru, nebo se rozpouštědlo rozptyluje v kapky do vodné fáze za pomoci vibračního pohybu. Vodná fáze obsahující diethylenglykol se po zahuštění vrací zpět do reakce, nebo je použitelná jako nemrznoucí směs. Éterová fáze se přivádí na kontinuální filmovou odparku, kde se oddělí éter od rafinovaného 2-hydroxyetoxyetylésteru kyseliny metakrylové vzorce I. Pracovní teplota při kontaktování se udržuje mezi 15 až 30°C, nejlépe 20°C.

Způsob kontinuální rafinace 2-hydroxyetoxyetylésteru kyseliny metakrylové z reakční směsi po reesterifikaci metylesteru kyseliny metakrylové diethylenglykolem podle předloženého vynálezu umožňuje dalekosáhle odstranit nevýhody dosavadních způsobů odstraňování nezreagovaných výchozích surovin. Kontinuální protiproudý kontakt kapek vodné fáze obsahující produkt s alkanovým rozpouštědlem za využití vibračního pohybu a následný kontinuální protiproudý kontakt fáze obsahující produkt s éterovým rozpouštědlem za využití vibračního pohybu zajišťuje vysoký stupeň rafinace 2-hydroxyetoxyetylésteru kyseliny metakrylové při minimální spotřebě rozpouštědel, lidské kvalifikované práce a při minimálním objemu zařízení, přičemž ztráty produktu nepřevyšují 12 %. Odstraňuje též nevýhodné vysolování esteru vzorce I z vodné fáze při extrakci éterem. Způsob podle

vynálezu byl ověřen laboratorně i poloproduktivně a bylo zjištěno, že poskytuje produkty vysoké čistoty s obsahem diesterů vzorce II méně než 0,3 hmot. %. Pro výše uvedené účely je tento stupeň čistoty postačující.

Bližší podrobnosti způsobu podle vynálezu vyplývají z následujících příkladů provedení, které však tento způsob nijak neomezuje.

Příklad 1

5 litrů reakční směsi po reesterifikaci obsahující 48 % hm. látky vzorce I, 7,0 % hm. diesteru vzorce II, 5,8 % hm. metylmetakrylátu, 26,3 % hm. dietylglykolu bylo naředěno 3 litry vody a ochlazen na teplotu 20°C. Poté byla reakční směs podrobena protiproudé extrakci hexanem v poměru objemových průtoků 1:1,2. Získaný vodný rafinát obsahoval méně než 0,05 % hm. diesteru vzorce II, 18,7 % hm. esteru vzorce I a 10,4 % hm. dietylglykolu. Dále byl takto získaný rafinát extrahován dietyléterem v poměru objemových průtoků 1:1,5. Získaný extrakt byl zahuštěn na vakuové filmové odparce. Výsledný produkt 2-hydroxyetoxyetyléster kyseliny metakrylové obsahoval 0,25 % hm. diesteru vzorce II a 3,1 % hm. dietylglykolu. Obě extrakce byly provedeny na protiproudé koloně s vibrujícími patry.

Příklad 2

5 litrů reakční směsi po reesterifikaci mající stejné složení jako v příkladu 1 bylo naředěno 3 litry vody a ochlazen na teplotu 20°C. Tímto způsobem upravená reakční směs byla podrobena extrakci petroléterem v poměru objemových průtoků 1:1,3. Získaný vodný rafinát obsahoval 0,07 % hm. diesteru vzorce II, 17,3 % hm. esteru vzorce I a 9,6 % hm. dietylglykolu. Tento rafinát byl podroben extrakci diisopropyléterem v poměru objemových průtoků 1:1,7. Získaný extrakt byl zbaven rozpouštědla na vakuové filmové odparce. Výsledný produkt 2-hydroxyetoxyetyléster kyseliny metakrylové obsahoval 0,23 % hm. diesteru vzorce II a 2,9 % hm. dietylglykolu. Výtěžek esteru vzorce I vztaženo na obsah esteru v reakční směsi je 89 %. Obě extrakce byly provedeny na protiproudé koloně s vibrujícími patry.

1. Způsob kontinuální rafinace 2-hydroxyetoxyesteru kyseliny metakrylové z reakční směsi připravené reesterifikací metyl- nebo etylesteru kyseliny metakrylové dietylglykolem za katalytického působení alkoholátů alkalických kovů, zejména metylátu nebo glykolátu sodného, popřípadě kvarterních amoniových bází, vyznačený tím, že se vodou zředěná reakční směs podrobí protiproudé kontinuální extrakci organickým rozpouštědlem typu alkanů s teplotou varu 40 až 120°C nebo jejich směsí, nejlépe hexanem nebo heptanem za působení vibračního pohybu, přičemž se zředěná reakční směs rozptyluje v kapky do uvedeného alkanového rozpouštědla a následně se podrobí protiproudé kontinuální extrakci éterovým rozpouštědlem, s výhodou dietyleterem za působení vibračního pohybu, přičemž je možné rozptylovat v kapky buď reakční směs nebo rozpouštědlo.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se extrakce provádí při teplotě 5 až 35°C, s výhodou 20°C.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že poměr objemových průtoků vodného roztoku a uvedeného alkanového a éterového rozpouštědla je 1:1 až 1:4, s výhodou 1:1,5.