



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253156

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 69/54

(22) Přihlášeno 03 01 85

(21) PV 57-85

(40) Zveřejněno 12 03 87

(45) Vydáno 15 06 88

(75)

Autor vynálezu

PAŘÍZEK RUDOLF ing., PARDUBICE, HAVLÍČEK WOLFGANG,
KOCIANOVÁ MARCELA ing., SOKOLOV

(54) Způsob přípravy směsí vícefunkčních esterů kyseliny akrylové její
přímou esterifikací pentaerythritolem

Způsob přípravy směsí vícefunkčních esterů kyseliny akrylové její přímou esterifikací pentaerythritolem za přítomnosti minerální, katalyticky působící kyseliny a inertního rozpouštědla, které je schopno vytvářet s vodou heterogenní azeotropickou směs. K inhibici polymerace je používán systém hydrochinon - vzdušný kyslík. Rafinace surového esterifikátu před jeho dalším zpracováním je prováděna za varu neutralizací krystalickým uhličitánem sodným, přidávaným rychlostí totožnou s rychlostí oddělování vody z kondenzujícího azeotropu, za teploty varu max. 110 °C. Tímto způsobem je esterifikát současně vysoušen a je zabráněno znehodnocování produktu hydrolytickými pochody. Množství odpadů, které jsou odstraňovány filtrací, je tak minimalizováno. Konverze kyseliny akrylové dosahuje při navrhovaném způsobu výroby hodnot $> 0,95$ a požadovaný stupeň esterifikace je regulován množstvím surovin vstupujících do reakce, požadované zastoupení jednotlivých esterů pak způsobem jejího provedení.

Vynález se týká způsobu přípravy vícefunkčních esterů přímou esterifikací kyseliny akrylové pentaerythritolem; jsou používány zejména v lakařském průmyslu jako síťující komponenty do záření tvrditelných laků.

V kombinaci s vinylovými komonomery lze zmíněné vícefunkční estery použít pro speciální aplikace v průmyslu plastických hmot a gumárenství. Polymerací zejména tetra- a trifunkčního esteru vznikají tvrdé nerozpustné pryskyřice. Pentaerythritetraakrylátom lze v polygrafickém průmyslu nahradit stříbro v negativní světlocitlivé vrstvě.

Průmyslově jsou akrylové deriváty pentaerythritolu vyráběny a dodávány na trh - např. firmami Celanese Chemical Company (USA), Degussa (NSR), Kunstharsfabriek Synthese B. V. (Holandsko); Sartomer Company (USA) nebo Ubichem (Velká Británie). Obchodní produkty obsahují, jak se lze přesvědčit chromatografií na tenké vrstvě, minimálně pět, ale obvykle více, sloučenin.

Přítomny jsou v různém poměru prakticky všechny estery, které v průběhu reakce kyseliny akrylové s pentaerythritolem mohou vzniknout a podle průměrného stupně esterifikace je přítomna ve větším nebo menším množství i výchozí kyselina.

Poměrné zastoupení jednotlivých sloučenin, které má velký vliv na užité vlastnosti výrobku, je různé a závisí na výrobcu a jím používané technologii.

Při přípravě i průmyslové výrobě di-, tri- a tetraesterů kyseliny akrylové (i methakrylové) lze s výhodou použít metodu přímé esterifikace nenasyčené kyseliny polyalkoholem. V praxi je preferován vsádkový způsob výroby.

Reakce se většinou provádí za přítomnosti inertního rozpouštědla, které je schopno vytvářet s reakcí uvolňovanou vodou azeotropickou směs, např. benzen, cyklohexan, toluen nebo benzinových frakcí.

Průběh reakce, běžně katalyzované kyselinou sírovou nebo p-toluensulfonovou a prováděné za přítomnosti inhibitorů polymerace (hydrochinon a dalších sloučenin fenolického charakteru nebo některých anorganických sloučenin, z nichž se nejlépe osvědčil kysličník měďný), je kontrolován sledováním množství vody separované z kondenzujícího azeotropu, jehož organická fáze je vracena zpět do reaktoru.

Po dosažení požadovaného stupně esterifikace je reakce ukončena.

Další zpracování reakční směsi, spočívající v odstranění případně vyloučených polymerních sloučenin filtrací a neutralizací surového esterifikátu práním zředěnými roztoky alkálií za účelem odstranění kyselého katalyzátoru a zbytkové kyseliny akrylové, nečiní v laboratorním měřítku potíže. Průmyslové provádění potřebných operací však činí takovouto technologii značně problematickou.

Surová reakční směs obsahuje po esterifikaci v každém případě oligomerní až polymerní sloučeniny. Jejich vznik nelze zcela potlačit ani za použití vysoce účinných inhibičních systémů, zejména v případech, kdy byla esterifikace vedena s významnějším molárním přebytkem kyseliny akrylové.

Tento způsob úpravy vsádky je používán v případech, kdy je požadováno, aby konečný výrobek obsahoval převážně pentaerythritetraakrylát. Má však pochopitelně za následek vyšší obsah nezreagované kyseliny akrylové v produktu esterifikace a z toho plynoucí vyšší potřebu neutralizačních a pracích roztoků a technologie je zatížena neúměrně vysokým množstvím odpadů.

Nevhodná volba alkálie a zejména teploty neutralizace může způsobit znehodnocení pro-

duktu esterifikace hydrolytickými reakcemi, kterým nelze pochopitelně zabránit, jsou-li k neutralizaci používány vodné roztoky příslušných látek.

Množství odpadů, jejichž další zpracování musí být v návrzích průmyslově přijatelného způsobu výroby též dořešeno, se dále zvětšuje o objemy roztoků neutrálních solí, které jsou používány za účelem urychlení dělení organické a vodní fáze po provedeném praní zneutralizovaného esterifikátu. Při použití vody totiž vznikají ve většině případů obtížně dělitelné emulze.

Některé dílčí nevýhody řeší patent USA č. 3 717 672 použitím pevného oxidu vápenatého a zpracováním vlhkých esterifikátů. Přítomnost stop vody je totiž nutnou podmínkou zaručující ionizaci prostředí a tím i průběh neutralizace. Vznikají však obtížně filtrovatelné kaly.

Postup, jehož principem je zpracování produktů esterifikace po přidání suspenze oxidů nebo uhličitánů alkalických kovů, či kovů žíravých zemin, uváděním přehřáté vodní páry za zvýšeného či naopak sníženého tlaku, je předmětem patentu NSR č. 2 112 492.

Taktéž při tomto způsobu provedení následuje filtrace vyloučených solí jako konečná operace výrobního cyklu. Nevýhodou je skutečnost, že k neutralizaci zbytkových kyselin je nutno použít několikanásobný přebytek alkálie než odpovídá výpočtu z analytických údajů o složení směsi před neutralizací.

Postupem podle patentu NSR č. 1 955 763 lze snížit zbytkovou aciditu produktů esterifikace za současného zlepšení barevnosti finálních esterů náhradou kyselého katalyzátoru esterifikace neutrálním katalyzátorem hydrogennačným (Pt nebo Pd vyloučených na aktivním uhlí) a jejím provedením za teplot 200-250 °C za současného uvádění plynného vodíku do reakční směsi až do oddělení teoreticky pro požadovaný stupeň esterifikace vypočteného množství vody.

Společným negativním rysem citovaných postupů je okolnost, že sice značně zmenšují množství odpadů vznikajících při esterifikaci, ale s výhodou je lze aplikovat pouze v případech, že jde o estery nasycených kyselin nepodléhajících polymeraci.

Uváděné nevýhody odstraňuje způsob práce podle vynálezu, který současně zaručuje vyrovnanou kvalitu připravené směsi esterů a minimalizuje množství vznikajících odpadů, které jsou pevné. Jeho podstata spočívá v řízené esterifikaci kyseliny akrylové pentaerythritolem uváděné do reakce v molárním poměru 3-4 se zřetelem na pentaerythritol buď jednorázově nebo rozdělené do několika dávek.

Posledně uváděným způsobem lze předem určit složení konečného produktu a získat směs vícefunkčních pentaerythritakrylátů v požadovaném poměru. Vlastní esterifikaci provádíme v prostředí inertního rozpouštědla schopného vytvářet s vodou azeotropickou směs. Tímto rozpouštědlem může být benzen, pracujeme-li za atmosférického tlaku, nebo toluen, vedeme-li esterifikaci za vakua.

Jako katalyzátoru esterifikace lze použít kyselinu sírovou v množství 0,6-1 % hm. na celkovou hmotnost vsádky, jako inhibitorů polymerace kupř. hydrochinon nebo p-methoxyfenol v kombinaci se vzdušným kyslíkem.

Neutralizace surového esterifikátu je prováděna za varu vnášením krystalického uhličitanu sodného rychlostí odpovídající rychlosti separace vody vzniklé neutralizací i vody původně vázané na použitý uhličitán. Tímto způsobem provedení je zaručena potřebná ionizace prostředí aniž by byly současně vytvářeny podmínky pro znehodnocování výrobku hydrolytickými pochody.

Neutralizace je ukončena po oddělení 90-95 % objemu vody vypočteného pro požadovaný

stupeň esterifikace produktu, který je navíc předsušen pro konečnou operaci spočívající v oddestilování pomocného rozpouštědla.

Podmínkou zdárného průběhu neutralizace dále však je, aby teplota neutralizované směsi nepřekročila 110 °C. Toho lze docílit v případě použití inertních rozpouštědel vroucích za atmosférického tlaku nad touto limitní hodnotou provedením neutralizace za vakua.

Po ukončení neutralizaci a ochlazení reakční směsi následuje sedimentace kalů, oddělení organické vrstvy, která je filtrována pouze v případě nutnosti (zákal, nedokonalá sedimentace pevných podílů) a izolace odsazených kalů filtrací a promytí bezvodým rozpouštědlem na filtru. Kaly obsahují vedle malého podílu oligomerů a polymerních sloučenin anorganické soli a akrylan sodný.

Filtrát zbylý po jejich izolaci je zpracováván společně s dříve separovaným roztokem pentaerythritakrylátů destilací, kterou je regenerováno pomocné rozpouštědlo.

P ř í k l a d 1

Do čtyřhrdlé sulfonační baňky objemu 2 500 ml opatřené teploměrem, míchadlem a kolonou s účinností 2-2,5 TP, na níž je nasazen azeotropický nástavec sloužící k odběru oddělené vody, a která je na hlavě osazena teploměrem, umístěné v silikonové lázni jejíž teplotu lze automaticky regulovat, předložíme 282 g pentaerythritolu (96,5%) = 2 moly, 450 g kyseliny akrylové (99,5%) = 6,2 molů, 570 ml benzenu, 2,5 g hydrochinonu a 12,5 g koncentrované kyseliny sírové.

Regulátor otopu lázně nastavíme na 110 °C a reakční směs vyhřejeme za stálého míchání k varu (80-85 °C). Současně začneme do baňky uvádět přes promývačku naplněnou konc. H_2SO_4 vzduch, rychlostí cca 25 l/h. Vodu, která se odděluje z oddestilované ternární směsi benzen-kyselina akrylová-voda, začneme po dosažení teploty bodu varu odebírat.

Teplota varu směsi, odečtená na hlavě kolony, 73,5-77 °C při průměrné rychlosti destilace ca 600 ml/h odečtené po dosažení 50% konverze.

Po šesti hodinách dosáhne za shora uvedených podmínek množství oddělené vody prakticky teoretické hodnoty. V tomto okamžiku ukončíme esterifikaci a reakční směs ochladíme pod teplotu bodu varu, přilijeme dalších 570 ml benzenu a znovu zahřejeme k varu.

Pak zahájíme neutralizaci kyselého esterifikátu krystalickým uhličitánem sodným, který přidáváme do reakční směsi tak, aby nevypěnila. Celkové množství krystalického uhličitánu sodného potřebného k neutralizaci je 60-70 g.

Prakticky lze provést neutralizaci tak, že potřebné množství uhličitánu vložíme do polyethylenové injekční stříkačky opatřené teflonovým těsněním umožňujícím její připevnění k zábrusu hrdla baňky.

Teplem roztavený uhličitán sodný tak pravidelně a právě potřebnou rychlostí odkapává do vroucího obsahu baňky.

Uvolněnou vodu, jejíž celkové množství činí 47-54 ml oddělenou v azeotropickém nástavci, pravidelně odpouštíme.

Po oddestilování vody je neutralizace skončena. Neutrální esterifikát ochladíme za stálého míchání na 20-22 °C. Přerušíme uvádění vzduchu do reakční směsi. Ochlazený produkt přelijeme do dvoulitrového válce a necháme 12 hodin sedimentovat. Oddělený čirý produkt opatrně stáhneme a oddělené kaly vylijeme na filtr, odsajeme a promyjeme 3.50 ml benzenu.

Filtrát přidáme k roztoku esterů získaných po sedimentaci kalů a nasadíme do destilační baňky objemu 2 000 ml. Benzen oddestilujeme.

Vlastní destilaci vedeme tak, že teplotu silikonové lázně do níž umístíme destilační baňku, nastavíme na 60 °C a postupným snižováním tlaku odebíráme těžké složky. Teplotu par na vstupu do chladiče udržujeme v rozmezí 37-42 °C. Jakmile za těchto podmínek již žádný destilát nekondenzuje ani po dosažení absolutního tlaku 26,7 kPa, zvýšíme teplotu lázně na 80 °C a hodnotu vakua na dosažitelné maximum.

Pak vakuum zrušíme a poslední zbytky benzenu odstraníme z produktu prosáváním vzduchu přes kapiláru, kterou jsme používali při vakuové destilaci. Prosávání vzduchu ukončíme po ochlazení zbytku v baňce na teplotu okolí.

Zbytek v baňce činí obvykle 550-580 g a obsahuje zejména pentaerythritetraakrylát. Celkový stupeň esterifikace produktu se pohybuje v rozmezí 2,4-2,8. Zbytková acidita produktu vyjádřená číslem kyselosti je < 5 mg KOH/g. Konverze kyseliny akrylové je > 95 %.

P ř í k l a d 2

Celkové množství kyseliny akrylové uvedené v příkladu 1 vneseme do reakce rozdělené na tři dávky, z nichž první předložíme a další dvě třetiny přidáme po jedné a dvou hodinách esterifikace. Další postup je totožný s příkladem 1. Převládající složkou v takto získané směsi esterů je pentaerythrittriakrylát.

Veškeré technologické operace se doporučuje provádět s vyloučením přístupu světla k roztokům obsahujícím produkty esterifikace.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy směsí vícefunkčních esterů kyseliny akrylové její přímou esterifikací pentaerythritolem vnášením kyseliny akrylové do reakce v molárním poměru 3-4 se zřetelem na pentaerythritol za přítomnosti benzenu nebo jiného inertního rozpouštědla schopného vytvářet heterogenní azeotropickou směs s vodou a kyselého katalyzátoru, např. kyseliny sírové, inhibitorů polymerace za teplot odpovídajících teplotě varu použitého rozpouštědla, vyznačený tím, že se surová směs po esterifikaci za varu neutralizuje a současně vysouší vnášením krystalického uhličitanu sodného za teploty max. 110 °C.