



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.06.75 (P. 180995)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.08.76

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1979

Int. Cl.²
C07C 121/413

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Republiki Polskiej

Twórca wynalazku: Zdzisław Bruszewski

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Zakład Doświadczalny
„Chemipan” Instytutu Chemii Fizycznej i Instytutu
Chemii Organicznej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania estrów kwasu 2-cyjanoakrylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów kwasu 2-cyjanoakrylowego, które stosowane są w wielu gałęziach przemysłu jako kleje do łączenia rozmaitych materiałów, takich jak metale, szkło, guma, tworzywa sztuczne, drewno, ceramika.

Znane jest otrzymywanie estrów 2-cyjanoakrylowych przez kondensację formaldehydu z estrami kwasu cyjanooctowego użytych ewentualnie w nadmiarze. Proces ten przebiega według załączonego schematu 1, w którym R oznacza grupę alkilową.

Realizowaną w skali przemysłowej kondensację paraformaldehydu z estrami kwasu cyjanooctowego prowadzi się w metanolu, w obecności katalizatorów zasadowych. Po oddestylowaniu alkoholu powstającą w czasie reakcji wodę usuwa się przez destylację azeotropową z benzenem. Produktem kondensacji jest niskocząsteczkowy polimer, który poddaje się pirolizie w próżni rzędu 1–3 mm Hg w temperaturach rzędu 150–260°C, w atmosferze gazu obojętnego. Polimeryzację powstającego w wyniku kondensacji 2-dwucyjanoakrylanu powoduje powstająca równolegle w reakcji woda.

Mechanizm polimeryzacji estru 2-cyjanoakrylowego przedstawiono na schemacie 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie. Obecność atakującego nukleofilu wywołuje silny efekt elektronowy, który sprawia, że grupa nitrylowa i alkoksykarbonylowa stają się silnie elektroujemne powodując polaryzację podwójnego wiązania. Nawet bardzo słabe

2

zasady (np. woda) inicjują polimeryzację. Mechanizm ten potwierdzają badania widm IR polimeru, z których wynika, że grupami końcowymi makrocząsteczek są grupy funkcyjne zasad inicjujących polimeryzację. Polimer otrzymany w wodzie wykazuje obecność grup OH przy 3600 cm⁻¹.

Grupami końcowymi makrocząsteczek poli-2-cyjanoakrylanu są grupy funkcyjne (hydroksyl i proton) pochodzące z wody. Podczas pirolizy polimeru, powstająca woda często powoduje wtórną polimeryzację monomeru.

Niedogodnością znanej metody otrzymywania estrów kwasu 2-cyjanoakrylowego jest występująca dosyć często wtórna polimeryzacja monomeru zachodząca w czasie prowadzenia pirolizy, zwłaszcza w większej skali, co powoduje, że osiągnięta wydajność nie przekracza 50%. Zjawisko to powoduje nie tylko znaczne obniżenie końcowej wydajności monomeru, ale również następcza znaczne trudności techniczne przy usuwaniu polimeru z układu destylacyjnego.

Znany jest z opisu patentowego RFN nr 1258405, sposób wytwarzania estrów kwasu 2-cyjanoakrylowego przez kondensację nadmiaru estrów kwasu cyjanooctowego z paraformaldehydem w środowisku węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych tworzących azeotropy z powstającą w czasie reakcji wodą, w obecności zasadowych katalizatorów i następną depolimeryzacją otrzymanego poli-2-cyjanoakrylanu. W reakcji tej w wyniku użycia nad-

miaru estru kwasu cyjanooctowego powstaje obok poli-2-cyanoakrylanu, również ester kwasu 2,2'-dwucyjanoglutazarowego, który po wyodrębnieniu można w następnym etapie kopolimeryzować z paraformaldehydem i estrem kwasu cyjanooctowego, otrzymując ponownie mieszaninę poli-2-cyanoakrylanu i 2,2'-dwucyjanoglutaranu.

Znany sposób jest więc dwuetapowy, a wydajności produktów otrzymanych w pierwszym etapie są niskie i wahają się w granicach 20—50% wydajności teoretycznej, w przeliczeniu na użyty do reakcji ester kwasu cyjanooctowego, który jest najdroższym substratem w syntezie, a więc jest miernikiem ekonomiki tego procesu.

Przy użyciu równomolowych ilości estru cyjanooctowego i paraformaldehydu, prowadzenie syntezy w skali technicznej nie jest możliwe, ze względu na bardzo wysoką lepkość mieszaniny reakcyjnej, uniemożliwiającej mieszanie.

Niedogodnością tej znanej metody jest również występująca często wtórna polimeryzacja monomeru zachodząca w czasie prowadzenia pirolizy, zwłaszcza w większej skali. Zjawisko to powoduje nie tylko znaczne obniżenie końcowej wydajności monomeru, ale również następcza trudności techniczne przy usuwaniu polimeru z układu destylacyjnego.

Inne znane sposoby wytwarzania monomerycznego esteru 2-cyanoakrylowego podane w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr nr 2 721 858 i 2 763 677 również polegają na kondensacji estru cyjanooctowego z paraformaldehydem wobec zasadowego katalizatora w środowisku rozpuszczalnika umożliwiającego azeotropowe usuwanie wody z mieszaniny reakcyjnej oraz depolimeryzację utworzonego polimeru. Jako rozpuszczalnik azeotropujący stosuje się według tych znanych sposobów rozpuszczalniki organiczne mające niższą temperaturę wrzenia od temperatury depolimeryzacji polimeru cyanoakrylowego. Są to następujące związki takie, jak etanol, propanol, benzen, chloroform, eter dwuetylowy, cykloheksan lub ich mieszaniny.

Po usunięciu rozpuszczalnika azeotropującego z utworzonego polimeru następuje proces depolimeryzacji polegający na ogrzewaniu polimeru w temperaturze 90—150°C przy obniżonym ciśnieniu, który prowadzi się w obecności inhibitorów polimeryzacji ewentualnie plastifikatorów. Jako takie związki używa się kwasowych inhibitorów zwłaszcza pięciotlenek fosforu, hydrochinon lub ich mieszaninę, pięciotlenek antymonu, kwas pikrynowy, kwas metafosforowy, bezwodnik maleinowy, chlorek żelazowy. Natomiast pary monomeru cyanoakrylowego miesza się z kwasowym inhibitorem gazowym np. SO₂, tlenkami azotu, fluorowodem również w celu zapobiegania ponownej polimeryzacji monomeru.

Otrzymywane monomery cyanoakrylowe nie są zbyt trwałe.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że znacznie polepsza się trwałość monomerycznego estru cyanoakrylowego, jeżeli na otrzymany niskocząsteczkowy poli-2-cyanoakrylan otrzymany w znany sposób przez kondensację estru cyjanooctowego z pa-

raformaldehydem wobec zasadowego katalizatora w środowisku rozpuszczalnika tworzącego mieszaninę azeotropową z wodą, zwłaszcza takiego jak chloroform, chlorek metylenu lub w ich mieszaninach, działa się chlorkiem lub bromkiem acetylu, tlenochlorkiem lub tlenobromkiem fosforu, chlorkiem lub bromkiem tionylu, a następnie depolimeryzuje w znany sposób.

Związki stosowane według wynalazku łatwo oddają chlorowec, który wymienia grupę hydroksylową w poli-2-cyanoakrylanie i w ten sposób przeciwdziała powstawaniu wody przy depolimeryzacji, co znacznie ułatwia prowadzenie tego procesu i nieoczekiwanie stabilizuje monomeryczny związek.

Niżej podane przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. W reaktorze o pojemności 5 l zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną z nasadką azeotropową, mieszało mechaniczne i wkraplacz, umieszcza się 3,5 kg chloroformu, 0,45 kg (15 moli) paraformaldehydu oraz 6 ml piperydyny. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia i rozpoczyna wkraplanie technicznego około 90% cyjanooctanu metylu w ilości 1,65 kg (15 moli). Po wkropleniu cyjanooctanu odbiera się azeotropowo w ciągu 6 godzin około 270 ml wody. Po zakończeniu azeotropowania dodaje się 0,3 kg fosforanu trójkrezyłu, 25 g hydrochinonu oraz 130 g chlorku tionylu i ogrzewa mieszaninę do wrzenia w czasie 1 godziny. Schłodzoną mieszaninę reakcyjną przenosi się do kolby destylacyjnej i dodaje 0,1 kg pięciotlenku fosforu. Destylację prowadzi się na elektrycznej czaszy grzejnej. W czasie 2 godzin odbiera się pod normalnym ciśnieniem 3,15 kg chloroformu. Resztki chloroformu oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem (20 mm Hg). Destylację produktu prowadzi się w atmosferze dwutlenku siarki przy próżni rzędu 1—2 mm Hg. Zbiera się frakcję wrzącą w granicach temperatur 70—120°C. W czasie destylacji, która trwa 2,5 godziny odbieralnik należy intensywnie chłodzić suchym lodem. Otrzymuje się 1,5 kg surowego produktu, co stanowi 90% wydajności teoretycznej. Do produktu dodaje się 50 g pięciotlenku fosforu i 10 g hydrochinonu i nasycą się około 100 g dwutlenku siarki. Redestylację prowadzi się przy użyciu kolumny Vigreux. Kolbę ogrzewa się w łaźni olejowej. W ciągu 1,5 godz. usuwa się z produktu dwutlenek siarki przy temperaturze łaźni 85—95°C i próżni z pompki wodnej. Pod koniec odgazowania podnosi się temperaturę łaźni do 95—110°C i przy 25 mm Hg oraz minimalnym przepływie dwutlenku siarki zbiera się w czasie 0,5 godz. około 20 g przedgonu. Frakcję główną destyluje się w atmosferze dwutlenku siarki. Warunki destylacji frakcji głównej: temperatura par 71—75°C przy 10—13 mm Hg, temperatura łaźni 100—115°C. W czasie destylacji, która trwa 3,5 godziny odbieralnik chłodzi się suchym lodem. Otrzymuje się 1,4 kg czystego 2-cyanoakrylanu metylu, co stanowi 85% wydajności teoretycznej.

Postępując analogicznie jak w przykładzie I otrzymano z podobną wydajnością jak w przykła-

dzie I, 2-cyjanoakrylan metylu, używając zamiast 130 g chlorku tionylu, 80 g chlorku acetylu.

Przykład II. W reaktorze o pojemności 5 l zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną z nasadką azeotropową, mieszkadło i wkraplacz umieszcza się 2,0 kg chloroformu i 1,5 kg chlorku metylenu, 0,45 kg (15 moli) paraformaldehydu oraz 6 ml piperydyńi. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia i rozpoczyna się wkraplanie cyjanooctanu etylu w ilości 1,70 kg (15 moli). Po wkropleniu cyjanooctanu odbiera się azeotropowo około 300 ml wody w ciągu 7 godz. Po zakończeniu azeotropowania dodaje się 0,3 g fosforanu trójkrezyłu, 25 g hydrochinonu oraz 130 g chlorku tionylu. Dalej postępuje się jak w przykładzie I, i otrzymuje się surowy ester etylowy w ilości 1,4 kg (75% wydajności teoretycznej) zaś wydajność czystego 2-cyjanoakrylanu etylu 1,2 kg (60% wydajności teoretycznej).

Jeżeli postępuje się tak jak w przykładzie II, z tym, że po dodaniu fosforanu trójkrezyłu dodaje się 150 g tlenochlorku fosforu, otrzymuje się czysty 2-cyjanoakrylan etylu z wydajnością 88%.

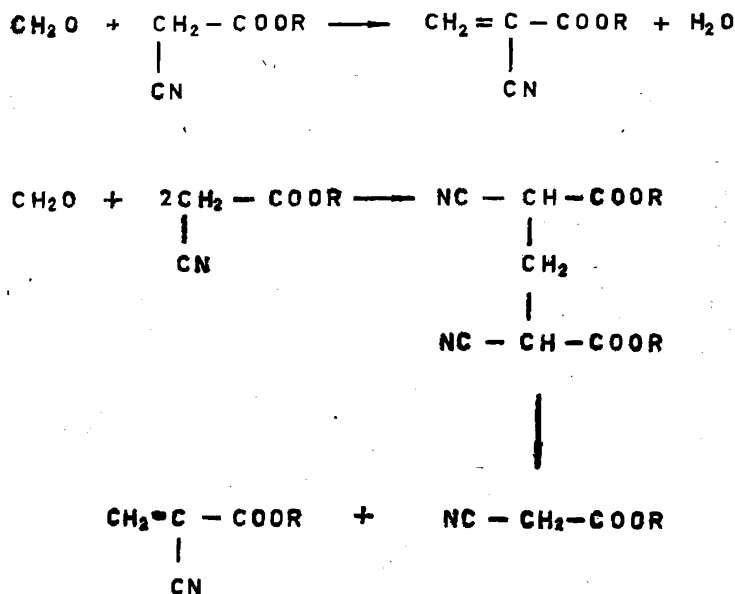
Przykład III. Do reaktora o pojemności 5 l zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną z nasadką azeotropową, mieszkadło i wkraplacz wprowadza się 2,0 chloroformu i 1,5 kg chlorku metylenu 0,45 kg (15 moli) paraformaldehydu oraz 6 ml piperydyńi. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia i rozpoczyna się wkraplanie cyjanooctanu n-butyłu

w ilości 2,1 kg (15 moli). Po wprowadzeniu całej ilości estru odbiera się azeotropowo około 300 ml wody w ciągu 7 godzin. Po zakończeniu azeotropowania dodaje się do mieszaniny 0,3 g fosforanu trójkrezyłu, 25 g hydrochinonu oraz 130 g chlorku tionylu. Dalej postępuje się jak w przykładzie I i otrzymuje się surowy 2-cyjanoakrylan n-butyłu w ilości 1,6 kg (68% wydajności teoretycznej) i 1,4 kg czystego monomeru (60% wydajności teoretycznej).

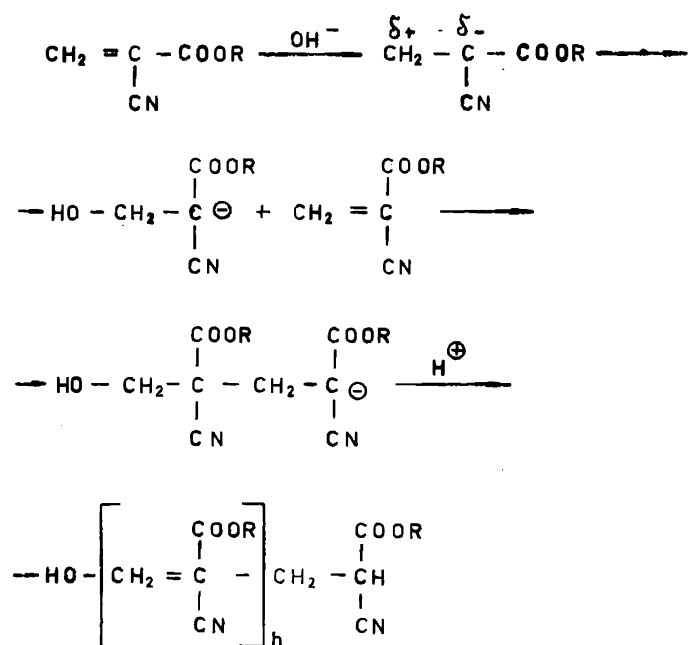
Jeżeli postępuje się tak jak w przykładzie III z tym, że zamiast chlorku tionylu dodaje się 80 g chlorku acetylu, otrzymuje się czysty 2-cyjanoakrylan n-butyłu z wydajnością 92%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów kwasu 2-cyjanoakrylowego przez kondensację cyjanooctanu z paraformaldehydem w obecności zasadowych katalizatorów w środowisku rozpuszczalnika tworzącego mieszaninę azeotropową z wodą zwłaszcza takiego jak chloroform, chlorek metylenu lub ich mieszanina i następną depolimeryzację otrzymanego poli-2-cyjanoakrylanu przez pirolizę, **znamienny tym**, że na otrzymany niskocząsteczkowy poli-2-cyjanoakrylan działa się chlorkiem lub bromkiem acetylu, tlenochlorkiem lub tlenobromkiem fosforu, chlorkiem lub bromkiem tionylu i następnie depolimeryzuje w znany sposób.



Schémat 1



Schemat 2