



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 216 150

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 12 80
(21) (PV 9405-80)

(11) (B 1)

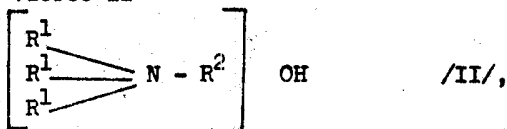
(51) Int. Cl.³
C 07 C 69/54

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 15 08 84

(75)
Autor vynálezu
BOROVIČKA MILOŠ RNDr. CSc.,
VACÍK JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54)
Způsob přípravy 2-hydroxyethylesteru kyseliny methakrylové

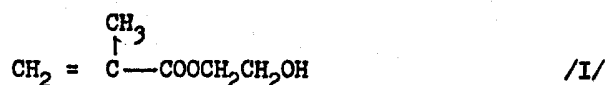
Vynález se týká způsobu přípravy 2-hydroxyethylesteru kyseliny methakrylové reesterifikací methyl- nebo ethylesteru kyselina methakrylové ethylenglykolem za přítomnosti kvartérní amoniové báze obecného vzorce II



ve kterém R^1 značí methyl nebo ethyl a R^2 methyl, ethyl nebo benzyl, jako katalyzátoru.

Uvedený ester kyseliny methakrylové je základní monomer, který se polymerací převádí v hydrofilní polymery použitelné například v oblasti léčebné protetiky.

Vynález se týká způsobu přípravy 2-hydroxyethylesteru kyseliny methakrylové vzorce I,

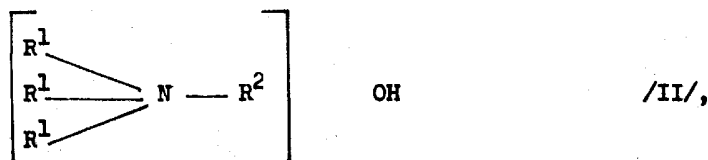


základního monomeru, který se polymerací převádí v hydrofilní polymery, sloužící díky svým fyzikálně-chemickým vlastnostem v oblasti léčebné protetiky, například k výrobě kontaktních čoček, náhrad tělních tkání apod., ale též k technickým účelům, jako plnivo chromatografických kolon apod.

Známy a používané způsob přípravy látky vzorce I vychází z kyseliny methakrylové, která se podrobí kondenzaci s ethylenoxidem za katalýzy kysličníky kovů, například zinku nebo mědi. Z hlediska snadnosti je tato metoda přijatelná; z hlediska kvality monomeru, určeného ke zpracování na polymer používaný pro lékařské účely, na jehož kvalitu jsou kladeny vysoké požadavky, je překážkou přítomnost volné kyseliny methakrylové a mnohdy i diglykolmethakrylátu v konečném produktu.

Ve snaze získat 2-hydroxyethylester kyseliny methakrylové pro lékařské účely v nejvyšší možné čistotě, byla jeho syntéza systematicky studována a byly nalezeny podmínky postupu, který je z hlediska čistoty produktu, technické náročnosti a bezpečnosti práce provozně výhodný a tvoří předmět tohoto vynálezu.

Vynález se tedy týká způsobu přípravy 2-hydroxyethylesteru kyseliny methakrylové vzorce I, jehož podstata spočívá v tom, že se methyl- nebo ethylester kyseliny methakrylové reesterifikuje ethylenglykolem za přítomnosti kvartérní amoniové báze obecného vzorce II



ve kterém R^1 značí methyl nebo ethyl a R^2 methyl, ethyl nebo benzyl, jako katalyzátoru.

Účelně lze používat kvartérní amoniové báze obecného vzorce II v množství 0,004 až 0,1 mol, vztaženo na 1 mol výchozího esteru kyseliny methakrylové, nejlépe ve formě roztoku ve vodě nebo v alkanolu s 1 až 4 atomy uhlíku, o hmotnostní koncentraci 5 až 25 %.

Po ukončení reakce se reakční směs zředí vodou, nezreagovaný ester kyseliny methakrylové se oddělí a vhodná báze po vysolení chloridem sodným se vytřepe do etheru, který se odpaří a odparek se frakčně destiluje za sníženého tlaku.

Reesterifikaci esteru kyseliny methakrylové lze katalyzovat také přidáním alkoholátů alkalických kovů, například methylátu sodného, ale v těchto případech dochází současně k adici alkoxidového iontu na dvojnou vazbu za vzniku látek, které nemají dvojnou vazbu a které působí během polymerace jako inertní rozpouštědlo, což má za následek snížení hodnoty T_g , tj. teploty skelného přechodu polymeru, a v praxi je tím snížena možnost mechanického opracování konečného blokového polymeru.

Při použití kvartérní amoniové báze obecného vzorce II způsobem podle vynálezu, se získává vysoce čistý monomer o vysokém obsahu. Mimoto je tento způsob z hlediska provozního naprosto bezpečný. Při zkoušení některých kvartérních amoniovýchází obecného vzorce II, např. tetramethylamoniumhydroxidu, tetraethylamoniumhydroxidu nebo trimethylbenzylamoniumhydroxidu, nebyl mezi nimi zjištěn podstatný rozdíl při katalýze reesterifikační reakce.

Způsob podle vynálezu byl ověřen v laboratorním i provozním měřítku a poskytl velmi dobré výsledky. Dosahovaná čistota monomeru byla 98,0 až 99,7 % hmot., teplota varu 64 až 65 °C/67 Pa.

Bližší podrobnosti způsobu podle vynálezu vyplývají z následujícího příkladu provedení, který však tento způsob nijak neomezuje:

Příklad 1

S použitím tetramethylamoniumhydroxidu ve formě 5% butanolického roztoku

methylester kyseliny methakrylové	26,3 kg
ethylenglykol	26,3 kg
tetramethylamoniumhydroxid	2,0 kg
	/0,0042 mol/

Směs všech složek byla za míchání zahřívána 4 h na 60 °C /vnitřní teplota/. Potom bylo k reakční směsi přidáno 30 litrů vody a po 5 min. intenzivního míchání bylo míchadlo vypnuto a reakční směs ponechána 20 min. v klidu. Horní vrstva, obsahující nezreagovaný methylester kyseliny methakrylové, byla oddělena a vakuově zahuštěna. Odparek byl vrácen zpět do reakční nádoby. Vodná fáze o objemu asi 60 litrů byla rozdělena po 20 litrech do 3 skleněných kotlíků obsahu 80 litrů a ke každé části bylo přidáno ještě 30 litrů vody a po 10 kg chloridu sodného. Po rozpuštění chloridu sodného byla vodná fáze extrahována 3x po 10 litrech etheru. Po poslední extrakci byly oddělené etherové extrakty spojeny a odpařeny za přísady 0,1 % hmot. chloridu měďnatého. Odparek surového produktu byl převeden znovu do kotlíku, zředěn stejným objemem vody, přidáno 2,5 kg chloridu sodného a 2x extrahováno po 10 litrech etheru. Extrakt opět dokonale odpařen na odparce. Výtěžek 13,0 kg 2-hydroxyethylesteru kyseliny methakrylové, teplota varu 64 °C/67 Pa.

Příklad 2

S použitím 0,01 mol tetraethylamoniumhydroxidu ve formě 10% methanolického roztoku

Při násadě ekvivalentního množství ethylesteru kyseliny methakrylové a ethylenglykolu jako výše bylo získáno 12,8 kg 2-hydroxyethylesteru kyseliny methakrylové s teplotou varu 70 až 73 °C/80 Pa.

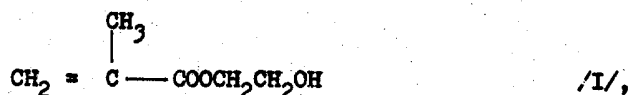
Příklad 3

S použitím 0,1 mol trimethylbenzylamoniumhydroxidu ve formě 25% vodného roztoku

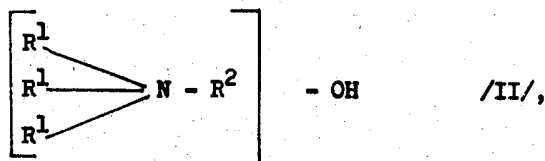
Při stejné násadě výchozích složek jako v a/ bylo získáno 12,0 kg 2-hydroxyethylesteru kyseliny methakrylové s teplotou varu 70 až 75 °C/80 Pa.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy 2-hydroxyethylesteru kyseliny methakrylové vzorce I



vyznačující se tím, že se methyl- nebo ethylester kyseliny methakrylové reesterifikuje za přítomnosti kvartérní amoniové báze obecného vzorce II



ve kterém R^1 značí methyl nebo ethyl a R^2 methyl a R^2 methyl, ethyl nebo benzyl, jako katalyzátoru.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se používá kvartérní amoniové báze obecného vzorce II v množství 0,004 až 0,1 mol, vztaženo na 1 mol výchozího esteru kyseliny methakrylové.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se používá kvartérní amoniové báze obecného vzorce II ve formě roztoku ve vodě nebo v alkanolu s 1 až 4 atomy uhlíku, o hmotnostní koncentraci 5 až 25 %.