

19



Octrooiraad
Nederland

11

192039

12 C OCTROOI

21

Aanvraag om octrooi: 8103285

51

Int.Cl.⁶
C07D301/30, C07D303/16

22

Ingediend: 09.07.81

30

Voorrang:
11.07.80 JP 0094813/80
11.07.80 JP 0094814/80

73

Octrooihouder(s):
Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. te
Tokio, Japan (JP).

43

Ter inzage gelegd:
01.02.82 I.E. 82/03

74

Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

44

Openbaargemaakt:
02.09.96 I.E. 96/09

47

Dagtekening:
07.01.97

45

Uitgegeven:
03.03.97 I.E. 97/03

54

Werkwijze ter bereiding van glycidylacrylaat of glycidylmethacrylaat.

Werkwijze ter bereiding van glycidylacrylaat of glycidylmethacrylaat

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van een glycidylacrylaat of -methacrylaat door neutralisatie van acryl- of methacrylzuur, waarbij men de neutralisatie uitvoert bij een
5 temperatuur van ten hoogste 108°C, het acryl- of methacrylzuur geleidelijk wordt toegevoegd aan een verwarmde suspensie van een alkalimetaalcarbonaat en/of een alkalimetaalwaterstofcarbonaat in overmaat epihalogeenehydrien, de hoeveelheid van het alkalimetaalcarbonaat en/of het alkalimetaalwaterstofcarbonaat ten minste 1,1 equivalent per equivalent acryl- of methacrylzuur is, water gevormd uit het reactiesysteem als
10 katalysator aan het reactiesysteem en verestering van het alkalimetaalacrylaat of -methacrylaat met het epihalogeenehydrien, en waarbij men het reactiemengsel na de veresteringsreactie met water mengt, de organische laag van de water bevattende laag scheidt en daarna de organische laag aan destillatie bij verlaagde druk onderwerpt. Onder een glycidylacrylaat of -methacrylaat wordt een verbinding verstaan die verkregen is uit acrylzuur of methacrylzuur en niet-gesubstitueerd of met methyl gesubstitueerd epihalo-
15 geenhydrien.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit GB-A 2 025 970. Volgens deze werkwijze kan men glycidylacrylaat of -methacrylaat bereiden door een alkalimetaalzout van acrylzuur of methacrylzuur te laten reageren met een volgens de toelichting in de voorbeelden op 110-113°C voorverwarmde suspensie van een alkalimetaalcarbonaat of een alkalimetaalwaterstofcarbonaat in een overmaat epichloorhydrien. Het
20 acrylzuur of methacrylzuur wordt geleidelijk aan de suspensie toegevoegd. De reactie wordt zodanig uitgevoerd dat water, dat tijdens de reactie gevormd wordt, als een azeotroop met het epichloorhydrien uit het reactiemengsel wordt verwijderd onder vorming van een alkalimetaalzout van het acrylzuur of methacrylzuur. Vervolgens wordt een veresteringskatalysator toegevoegd, waarbij uit het alkalimetaalzout van het acrylzuur of methacrylzuur en het epichloorhydrien de overeenkomstige glycidylester van het zuur wordt
25 gevormd.

Deze werkwijze heeft echter een aantal nadelen. Ten eerste worden bij toepassing van deze werkwijze veel nevenprodukten gevormd, bijvoorbeeld glycidol, glycerol-mono-hydrien, glycerol- α -dichloorhydrien (1,3-DCP), glycerol- β -dichloorhydrien (2,3-DCP), monochloorhydrien(meth)acrylaat, glycerolmono(meth)a-
30 crylaat, glyceroldi(meth)acrylaat en glyceroltri(meth)acrylaat. Het is vooral van belang de vorming van 1,3-DCP en 2,3-DCP zoveel mogelijk te voorkomen, omdat deze nevenprodukten een kookpunt bezitten, dat niet veel verschilt van het kookpunt van glycidyl(meth)acrylaat. Derhalve kunnen 1,3-DCP en 2,3-DCP slechts zeer moeizaam van glycidyl(meth)acrylaat worden gescheiden, waardoor dit produkt minder zuiver is en een relatief hoog chloorgehalte bezit. Een tweede nadeel van de werkwijze volgens GB 2-A 025.970 is dat emulgering van de organische laag en de water kan optreden wat het winnen van het beoogde produkt
35 bemoeilijkt.

De onderhavige uitvinding verschaft een werkwijze zonder de bovengenoemde nadelen, waarbij een reactiemengsel, dat glycidylacrylaat of -methacrylaat bevat, met lage gehalten aan bijprodukten, verkregen wordt uit acryl- of methacrylzuur, een alkalimetaalcarbonaat of -waterstofcarbonaat en een epihalogeenehydrien door neutralisatie en verestering, en glycidylacrylaat of -methacrylaat zeer gemakkelijk wordt
40 afgescheiden in een hoge opbrengst (83,5-86%) met een grote mate van zuiverheid (97,8-98,6%) in het reactiemengsel.

De onderhavige uitvinding verschaft een werkwijze zoals in de aanhef vermeld, waarbij men de neutralisatiereactie en de veresteringsreactie uitvoert, terwijl lucht in het reactiesysteem wordt geblazen en de temperatuur van de verwarmde suspensie lager is dan 108°C.

45 De bij de werkwijze van de onderhavige uitvinding gebruikte uitgangsubstanties zijn een epihalogeenehydrien, een alkalimetaalcarbonaat of -waterstofcarbonaat en acryl- of methacrylzuur.

Epichloorhydrien, epibroomhydrien en β -methylepichloorhydrien kunnen bijvoorbeeld bij voorkeur gebruikt worden als het epihalogeenehydrien. Epichloorhydrien verdient in het bijzonder de voorkeur. Als het alkalimetaalcarbonaat of -waterstofcarbonaat verdienen natrium- en kaliumcarbonaat of -waterstofcarbonaat
50 bijvoorbeeld de voorkeur. Het alkalimetaalcarbonaat of -waterstofcarbonaat kan watervrij zijn of kan kristalwater bevatten. Het is bij voorkeur in watervrije vorm.

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding verloopt schematisch zoals aangegeven in de figuur van het formuleblad wanneer epichloorhydrien, natriumcarbonaat en methacrylzuur als uitgangsubstanties worden gebruikt.

55 Onderzoekingen van aanvraagster hebben getoond dat de reactietemperatuur bij het begin van en gedurende de toevoegperiode van acryl- of methacrylzuur aan de suspensie van het grootste belang is voor het tegengaan van nevenreacties. Wanneer acryl- of methacrylzuur geneutraliseerd wordt met het

alkalimetaalcarbonaat in een overmaat epichloorhydrien bij relatief hoge temperaturen, heeft chloorhydroxypropylacrylaat of -methacrylaat de neiging gevormd te worden als bijproduct in een relatief grote hoeveelheid als gevolg van de reactie van acryl- of methacrylzuur met epichloorhydrien. Voorts heeft epichloorhydrien zelf, bij de aanwezigheid van water en een alkalimetaalcarbonaat, de neiging te veranderen tot glycerol α -dichloorhydrien, glycidol, en vorming van deze bijproducten neemt evenredig toe met een toename in de reactietemperatuur.

Vermindering van de hoeveelheid epichloorhydrien veroorzaakt een toegenomen vorming van andere verschillende bijproducten zoals glycerol-diacrylaat of -dimethacrylaat en glycerol-triacrylaat of -trimethacrylaat.

Deze bijproducten verminderen de opbrengst van het glycidylacrylaat of -methacrylaat en vanwege de aanwezigheid van deze bijproducten die moeilijk zijn af te scheiden door praktische destillatiebewerkingen in de industrie, wordt de zuiverheid van het gewenste product verminderd. Wanneer de glycidylester, die dergelijke bijproducten bevat, bijvoorbeeld gebruikt wordt als polymeer modificatiemiddel worden verschillende moeilijkheden veroorzaakt tengevolge van deze bijproducten.

Teneinde de vorming van deze bijproducten tegen te gaan wordt de neutralisatiereactie volgens de onderhavige uitvinding uitgevoerd bij een temperatuur, die 108°C niet overschrijdt bij het begin en gedurende de toevoegperiode van acryl- of methacrylzuur aan de suspensie.

Teneinde voorts de neutralisatiereactie volledig te laten verlopen en nevenreacties tegen te gaan, wordt het alkalimetaalcarbonaat of -waterstofcarbonaat gebruikt in een hoeveelheid van ten minste 1,1 equivalent, bij voorkeur 1,1 tot 1,7 equivalent per equivalent acryl- of methacrylzuur.

Volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding worden de neutralisatiereactie en de veresteringsreactie uitgevoerd terwijl lucht in het reactiesysteem wordt geblazen. Het inblazen van lucht dient om de water bevattende laag van de organische laag gemakkelijk af te scheiden wanneer water aan het reactiemengsel verkregen door de veresteringsreactie wordt toegevoegd.

Wanneer de hiervoor vermelde reacties worden uitgevoerd zonder inblazen van lucht, heeft emulgering plaats na toevoeging van water aan het veresteringsreactiemengsel en scheiding van de water bevattende laag en de organische laag van elkaar wordt uiterst moeilijk.

Voorts worden de opbrengst en de zuiverheid van het gewenste eindproduct vergroot door de neutralisatiereactie en de veresteringsreactie uit te voeren terwijl lucht in het reactiesysteem wordt geblazen.

De nabehandeling van het reactiemengsel wordt derhalve uitgevoerd door het reactiemengsel na de veresteringsreactie met water te mengen, de organische laag van de water bevattende laag te scheiden en vervolgens de organische laag aan destillatie bij verlaagde druk te onderwerpen.

Door de neutralisatiereactie en de veresteringsreactie uit te voeren terwijl lucht in het reactiesysteem wordt geblazen, wordt het voor de eerste keer mogelijk op praktische wijze het reactiesysteem na de veresteringsreactie met water te behandelen. Door het reactiemengsel met water te behandelen kunnen bijproducten zoals glycidol, glycerol en glycerol α -monochloorhydrien gemakkelijk worden afgescheiden. Aldus zijn volgens het GB-A-2025970 voorbeelden 1 en 3-5 opbrengsten van 73,5-78,3% met zuiverheden van 97,8-98,6% verkregen aan glycidyl(meth)acrylaat en β -methylglycidylmethacrylaat. Dit is in tegenstelling tot het geval van filtratie van het reactiemengsel en vervolgens direct het mengsel aan destillatie te onderwerpen, in welk geval de afscheiding van dergelijke bijproducten moeilijk is. Overigens is volgens voorbeeld 2 van het GB-A-2025970 aldus een opbrengst van 83,5% met een zuiverheid van 98,2% verkregen aan glycidylacrylaat. De begintemperatuur van de verwarmde suspensie was 110°C en de veresteringskatalysator was tetramethylammoniumchloride. Dientengevolge geeft de hiervoor vermelde nabehandelingmethode volgens de onderhavige uitvinding het gewenste product met grote zuiverheid.

Zoals hiervoor vermeld wordt het alkalimetaalcarbonaat en/of -waterstofcarbonaat gebruikt in een hoeveelheid van ten minste 1,1 en bij voorkeur tot 1,7 equivalent per equivalent acryl- of methacrylzuur bij de neutralisatiereactie, en de voorkeurshoeveelheid van het epihalogeenhydrien is ten minste 5 mol per mol acryl- of methacrylzuur. De neutralisatietemperatuur dient niet 108°C te boven te gaan gedurende en bij het begin van de toevoegperiode van acryl- of methacrylzuur aan de suspensie om de hiervoor uiteengezette reden. De neutralisatiereactie kan onder verminderde druk worden uitgevoerd. Door het neutralisatiereactiesysteem onder verminderde druk te houden kan het kookpunt van een azeotroop van het epihalogeenhydrien en water verlaagd worden en kan de reactie bij een lagere temperatuur worden uitgevoerd.

Een katalysator voor de veresteringsreactie wordt aan het reactiesysteem na de neutralisatiereactie toegevoegd. Een dergelijke katalysator is bijvoorbeeld in het Amerikaanse octrooischrift 2.537.981 beschreven. Bijvoorbeeld worden bij voorkeur kwaternaire ammoniumzouten, zoals trimethylbenzylammoniumchloride, triethylbenzylammoniumchloride, tetramethylammoniumchloride en tetramethylammoniumbromide en tertiaire aminen zoals triethylamine, tributylamine, trifenylamine, dimethylaniline en pyridine

gebruikt.

De hoeveelheid katalysator kan die hoeveelheid zijn, die gewoonlijk bij reacties van dit type gebruikt worden. Het verdient bijvoorbeeld de voorkeur 0,01 tot 1,5 mol.% betrokken op acryl- of methacrylzuur te gebruiken.

- 5 De veresteringsreactie wordt uitgevoerd terwijl lucht in het reactiesysteem wordt geblazen om de hiervoor uiteengezette reden. De reactietemperatuur kan 90 tot 120°C zijn en de reactietijd is gewoonlijk 1 tot 3 uren.

Desgewenst worden de neutralisatiereactie en de veresteringsreactie volgens de onderhavige uitvinding uitgevoerd bij aanwezigheid van een gebruikelijke polymerisatierepmer zoals aminen, chinonen of koperverbindingen.

- 10 Na de reactie wordt glycidylacrylaat of -methacrylaat uit het reactiemengsel afgescheiden door het reactiemengsel met water te wassen om het verkregen alkalimetaalhalogenide, het niet-omgezet alkalimetaalzout, in water oplosbare organische verbindingen zoals glycidol gevormd als bijproduct, de katalysator, enz. naar de water bevattende laag over te brengen, de water bevattende laag te verwijderen, de overmaat epichloorhydrien onder verminderde druk uit de organische laag te destilleren en het
15 gewenste glycidylacrylaat of -methacrylaat te winnen.

De volgende voorbeelden lichten de werkwijze van de onderhavige uitvinding meer in het bijzonder toe.

Voorbeeld I

- Aan een vierhalskolf van 1 liter werden 655,0 g epichloorhydrien, 90,1 g (0,85 mol) watervrij natrium-
20 carbonaat en 1,0 g hydrochinon-monomethylether toegevoegd en de kolf werd in een oliebad gedompeld, dat op 125°C werd gehouden. Terwijl lucht in de reactieoplossing werd geblazen met een snelheid van 15 tot 20 ml/min., werd de toevoeging van methacrylzuur begonnen wanneer de temperatuur in de kolf 106°C had bereikt. Op deze wijze werden 86,1 g (1 mol) methacrylzuur druppelsgewijze in verloop van 50 minuten toegevoegd. Epichloorhydrien en water, die als een azeotroop destilleerden spoedig nadat de toevoeging
25 van methacrylzuur was begonnen, werden uit het reactiesysteem verwijderd. In 30 minuten na het einde van de toevoeging van methacrylzuur steeg de temperatuur van het reactiemengsel tot 116,5°C en het azeotrope destillaat werd nauwelijks gevormd. De op dit tijdstip verkregen azeotroop bestond uit 116,7 g van een epichloorhydrienlaag en 5,1 g van een water bevattende laag. Terwijl lucht continu in het reactie-
mengsel werd geblazen met een snelheid van 15 tot 20 ml/min. werd 0,40 g triethylbenzylammoniumchloride als katalysator toegevoegd. Het neutralisatieproduct werd aldus met epichloorhydrien gedurende 2 uren
30 omgezet.

- Na de reactie werd het reactiemengsel tot 25°C gekoeld en werd het inblazen van lucht gestaakt. 250 g water werden toegevoegd en het mengsel werd 40 seconden geroerd. Na 1 uur bewaren scheidde het mengsel in een olielaag en een water bevattende laag. Een geëmulgeerde toestand tengevolge van de
35 toevoeging van water en menging werd niet vastgesteld. Gaschromatografische analyse van de olielaag liet zien dat glycidylmethacrylaat verkregen was in een hoeveelheid overeenkomend met 90,6% van de theoretische opbrengst betrokken op methacrylzuur en de hoeveelheid glycidol aanwezig in de olielaag was 0,69% betrokken op het glycidylmethacrylaat.

- Epichloorhydrien werd gewonnen door destillatie uit de olielaag onder verminderde druk en het residu
40 werd bij 0,13 tot 0,27 kPa gedestilleerd, waarbij glycidylmethacrylaat verkregen werd in een hoeveelheid van 84,8% van de theoretische opbrengst. Dit product had een zuiverheid van 98,6%.

Voorbeeld II

- Aan een roestvrij stalen reactor van 100 liter werden 60,0 kg epichloorhydrien, 8,25 kg (77,83 mol) watervrij
45 natriumcarbonaat en 0,09 kg hydrochinonmonomethylether toegevoegd. De reactieoplossing werd verwarmd terwijl lucht met een snelheid van 1,27 liter/minuut werd ingeblazen. Wanneer de temperatuur van de reactieoplossing 103°C was geworden werd de toevoeging van methacrylzuur begonnen. Op deze wijze werden 7,89 kg (91,74 mol) methacrylzuur toegevoegd in verloop van 50 minuten. Epichloorhydrien en water, die destilleerden als een azeotrope spoedig nadat de toevoeging van methacrylzuur was begonnen,
50 werden uit het reactiesysteem verwijderd. In 30 minuten na de toevoeging van methacrylzuur steeg de temperatuur van het reactiemengsel tot 116°C en de azeotroop werd nauwelijks gedestilleerd. Het azeotroop destillaat, dat op dit tijdstip werd verkregen, bestond uit 13,84 kg van een epichloorhydrienlaag en 0,60 kg van een water bevattende laag. Vervolgens werd, terwijl lucht in het reactiemengsel werd geblazen met een snelheid van 1,27 liter/minuut, 0,04 kg triethylbenzylammoniumchloride toegevoegd en het
55 neutralisatieproduct werd gedurende 2 uren met epichloorhydrien omgezet.

Na de reactie werd het reactiemengsel tot 25°C gekoeld en werd het inblazen van lucht gestaakt. 22,90 kg water werden toegevoegd en het mengsel werd 90 seconden geroerd. Na bewaren scheidde het

mengsel gemakkelijk in een olielaag en een water bevattende laag en geen geëmulgeerde toestand tengevolge van toevoeging van water en menging werd waargenomen.

Gaschromatografische analyse van de olielaag liet zien dat glycidylmethacrylaat verkregen was in een hoeveelheid overeenkomend met 91,4% van de theoretische opbrengst ervan betrokken op methacrylzuur en de hoeveelheid bijproduct glycidol aanwezig in de olielaag was 0,58% betrokken op het glycidylmethacrylaat.

Epichloorhydrien werd uit de olielaag gewonnen door destillatie onder verminderde druk en vervolgens werd de olielaag gedestilleerd bij een druk van 0,27 tot 0,40 kPa. Glycidylmethacrylaat werd verkregen in een hoeveelheid overeenkomend met 86,0% van de theoretische opbrengst hiervan. Het produkt had een zuiverheid van 98,5%.

Voorbeeld III

Aan een vierhalskolf van 1 liter werden 566,0 g epichloorhydrien, 66,2 g (0,62 mol) watervrij natriumcarbonaat en 1,0 g hydrochinon monomethylether toegevoegd, waarna tot 105,5°C werd verhit terwijl lucht werd ingeblazen met een snelheid van 25 ml/min. Wanneer de temperatuur van de inhoud van de kolf 105,5°C had bereikt, werd de toevoeging van methacrylzuur begonnen en 86,1 g (1 mol) methacrylzuur werd druppelsgewijze in verloop van 1 uur via een druppeltrechter toegevoegd. Tijdens de toevoeging werd de temperatuur van de inhoud van de kolf geregeld op 105 tot 107°C. Epichloorhydrien en water, die als een azeotroop spoedig na het begin van de toevoeging met methacrylzuur destilleerden, werden uit het reactiesysteem verwijderd en epichloorhydrien werd in de kolf teruggeleid. In ongeveer 1 uur na de toevoeging van methacrylzuur steeg de temperatuur van de inhoud van de kolf tot 114°C en de azeotroop destilleerde nauwelijks. Terwijl lucht continu in het reactiemengsel werd geblazen met een snelheid van 25 ml/min. werd 0,24 g tetramethylammoniumchloride als katalysator toegevoegd en het neutralisatieproduct werd gedurende 2 uren met epichloorhydrien omgezet.

Na de reactie werd het reactiemengsel tot 20°C gekoeld en werd het inblazen van lucht gestaakt. 250 g water werden toegevoegd. Het mengsel werd gedurende 1 minuut geroerd. Na 2 uren bewaren scheidde het reactiemengsel in een olielaag en een water bevattende laag. Gaschromatografische analyse van de olielaag liet zien, dat glycidylmethacrylaat verkregen was in een hoeveelheid overeenkomend met een theoretische opbrengst van 91,0% en dat glycerol α -dichloorhydrien en glycerol β -dichloorhydrien als bijproducten respectievelijk waren gevormd in een hoeveelheid van 0,59% en 0,30% betrokken op het glycidylmethacrylaat.

Epichloorhydrien werd uit de olielaag onder verminderde druk verwijderd en vervolgens werd de olielaag gedestilleerd bij een druk van 0,13 tot 0,27 kPa, waarbij glycidylmethacrylaat verkregen werd in een hoeveelheid overeenkomend met 85,4% van de theoretische opbrengst. Het produkt had een zuiverheid van 98,0%. Dit produkt bevatte 0,52% glycerol α -dichloorhydrien en 0,22% glycerol β -dichloorhydrien. Het produkt had een chloorgehalte van 0,76%.

Voorbeeld IV

Een vacuümleiding werd verbonden met dezelfde reactor als gebruikt in voorbeeld III om in het reactiesysteem een verminderde druk voort te brengen. Aan de reactor werden 570,0 g epichloorhydrien, 58,3 g (0,55 mol) watervrij natriumcarbonaat en 0,43 g fenothiazine toegevoegd en de reactor werd in een oliebad gedompeld, dat op 90°C werd gehouden. Tegelijkertijd werd de inhoud van de kolf op een verminderde druk van 87 tot 93 kPa gehouden, terwijl lucht continu in het reactiemengsel werd gebracht door een capillaire buis met een snelheid van 40 ml/min. en werden 86,1 g (1 mol) methacrylzuur gedurende 1 uur druppelsgewijze toegevoegd. Gedurende de toevoeging was de temperatuur van de inhoud van de kolf 80 tot 84°C. Water, dat als een azeotroop met epichloorhydrien destilleerde na het begin van de toevoeging van methacrylzuur werd uit het reactiesysteem verwijderd en epichloorhydrien werd naar de kolf teruggeleid. 30 minuten na de toevoeging werd de druk van het reactiesysteem teruggebracht op normale atmosferische druk en was de temperatuur van het oliebad opgelopen tot 120°C. Water werd verder gedestilleerd bij atmosferische druk. Wanneer de temperatuur van het inwendige van de kolf 114°C had bereikt werd 0,48 g triethylbenzylammoniumchloride als katalysator toegevoegd, terwijl lucht continu in het reactiemengsel werd geblazen met een snelheid van 40 ml/min. en de temperatuur van het inwendige van de kolf werd tot 105°C verlaagd. Het neutralisatieproduct werd gedurende 3 uren met epichloorhydrien omgezet.

Na de reactie werd het reactiemengsel tot 25°C gekoeld en werd het inblazen van lucht gestaakt. 275 g water werden toegevoegd. Het mengsel werd 1 minuut geroerd. Na 1,5 uren bewaren scheidde het reactiemengsel in een olielaag en een water bevattende laag. Gaschromatografische analyse van de olielaag liet zien, dat glycidylmethacrylaat verkregen was in een hoeveelheid overeenkomend met 90,2%

van de theoretische opbrengst betrokken op methacrylzuur en dat glycerol α -dichloorhydrien en glycerol β -dichloorhydrien als bijproducten waren gevormd in een hoeveelheid van respectievelijk 0,32% en 0,13% betrokken op het glycidylmethacrylaat.

- 5 Epichloorhydrien werd uit de olielaag gewonnen door destillatie onder verminderde druk en vervolgens werd de olielaag gedestilleerd bij een druk van 0,27 tot 0,40 kPa, waarbij glycidylmethacrylaat verkregen werd in een hoeveelheid overeenkomend met 84,5% van de theoretische opbrengst ervan. Het produkt had een zuiverheid van 98,7%.

Vergelijkingsvoorbeeld 1

- 10 Geen inblazen van lucht gedurende de reactie. Dezelfde reacties als in voorbeeld I werden uitgevoerd behalve dat geen lucht in het reactiesysteem tijdens de reactie werd geblazen.

Na de reactie werd het reactiemengsel tot 25°C gekoeld en werden 250 g water toegevoegd. Het mengsel werd 40 seconden geroerd. Als resultaat had emulgering plaats en zelfs na meer dan 2 uren bewaren werd geen volledige scheiding van een olielaag van een water bevattende laag vastgesteld.

Vergelijkingsvoorbeeld 2

- 15 Nabehandeling van het reactiemengsel door filtratie.

- 20 Bij de methode van voorbeeld I werd het reactiemengsel na de reacties gefiltreerd ter verwijdering van anorganische bestanddelen in plaats van het overbrengen van de anorganische bestanddelen naar de water bevattende laag door toevoeging van water en roeren van het reactiemengsel. Het filtratieresidu werd met epichloorhydrien gewassen en met het filtraat gecombineerd. Gaschromatografische analyse van het gecombineerde mengsel liet zien, dat het bijproduct glycidol aanwezig was in een hoeveelheid van 1,53% betrokken op het glycidylmethacrylaat.

Vergelijkingsvoorbeeld 3

Neutralisatiereactietemperatuur van meer dan 108°C.

- 25 Dezelfde reacties als in voorbeeld III werden uitgevoerd, behalve dat gedurende de toevoeging van methacrylzuur de temperatuur van de inhoud van de kolf op 111,5 tot 112°C werd gehouden. Analyse van de verkregen olielaag door gaschromatografie liet zien dat glycidylmethacrylaat verkregen was in een hoeveelheid overeenkomend met 89,9% van de theoretische opbrengst ervan betrokken op methacrylzuur en dat glycerol α -dichloorhydrien en glycerol β -dichloorhydrien gevormd waren als bijproducten in een hoeveelheid van respectievelijk 1,01% en 0,43%, betrokken op glycidylmethacrylaat.
- 30 De olielaag werd onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld I gedestilleerd, waarbij glycidylmethacrylaat verkregen werd in een hoeveelheid overeenkomend met 84,0% van de theoretische opbrengst ervan. Het produkt had een zuiverheid van 97,5% en bevatte 0,96% glycerol α -dichloorhydrien en 0,32% glycerol β -dichloorhydrien betrokken op glycidylmethacrylaat. Het produkt had een chloorgehalte van 1,12%.

Voorbeeld V

- 35 Aan een vierhalskolf van 1 liter werden 694,0 g epichloorhydrien, 90,1 g (0,85 mol) watervrij natriumcarbonaat en 2,0 g hydrochinonmonomethylether toegevoegd. Terwijl lucht in het reactiesysteem werd geblazen met een snelheid van 30 ml/min. werd de toevoeging van acrylzuur begonnen wanneer de temperatuur van de inhoud van de kolf 106°C had bereikt. Op deze wijze werden 72,1 g (1 mol) acrylzuur druppelsgewijze in verloop van 50 minuten toegevoegd. Epichloorhydrien en water, die als een azeotroop spoedig na het begin van de toevoeging van acrylzuur destilleerden, werden uit het reactiesysteem verwijderd. In 50 minuten na het einde van de toevoeging van acrylzuur steeg de temperatuur van het reactiemengsel tot 116,0°C en azeotroop destillaat werd nauwelijks gevormd. De op dit tijdstip verkregen azeotroop bestond uit 123,4 g van een epichloorhydrienlaag en 5,0 g van een water bevattende laag. Terwijl
- 45 lucht continu in het reactiemengsel werd geblazen met een snelheid van 30 ml/min. werd 0,48 g triethylbenzylammoniumchloride als katalysator toegevoegd. Het neutralisatieprodukt werd op deze wijze met epichloorhydrien gedurende 2 uren omgezet.

- 50 Na de reactie werd het reactiemengsel tot 25°C gekoeld en werd het inblazen van lucht gestaakt. 250 g water werden toegevoegd en het mengsel werd 45 seconden geroerd. Na 1 uur bewaren scheide het mengsel in een olielaag en een water bevattende laag. Een geëmulgeerde toestand tengevolge van de toevoeging van water en menging werd niet waargenomen. Gaschromatografische analyse van de olielaag liet zien, dat glycidylmethacrylaat verkregen was in een hoeveelheid overeenkomend met 89,6% van de theoretische opbrengst ervan, betrokken op acrylzuur.

- 55 Epichloorhydrien werd door destillatie uit de olielaag onder verminderde druk gewonnen en het residu werd bij 0,13 kPa gedestilleerd, waarbij glycidylacrylaat verkregen werd in een hoeveelheid van 83,5% van de theoretische opbrengst. Dit produkt had een zuiverheid van 97,9%.

Voorbeeld VI

Aan een vierhalskolf van 1 liter werden 555,0 g epichloorhydrien, 142,8 g (1,7 mol) natriumwaterstofcarbonaat en 1,0 g hydrochinonmonomethylether toegevoegd en er werd tot 107°C verhit terwijl lucht met een snelheid van 25 ml/min. werd ingeblazen. Wanneer de temperatuur van de inhoud van de kolf 107°C had bereikt werd de toevoeging van methacrylzuur begonnen en 86,1 g (1 mol) methacrylzuur werden druppelsgewijze door een druppeltrechter in verloop van 1 uur toegevoegd. Gedurende de toevoeging werd de temperatuur van de inhoud van de kolf op 103 tot 107°C geregeld. Epichloorhydrien en water, die als een azeotroop spoedig na het begin van de toevoeging van methacrylzuur destilleerden, werden uit het reactiesysteem verwijderd en epichloorhydrien werd naar de kolf teruggeleid. In 1,5 uren na de toevoeging van methacrylzuur steeg de temperatuur van de inhoud van de kolf tot 114°C en de azeotroop destilleerde nauwelijks. Terwijl lucht continu in het reactiemengsel werd geblazen met een snelheid van 25 ml/min. werd 0,24 g tetramethylammoniumchloride als katalysator toegevoegd en het neutralisatieproduct werd gedurende 2 uren met epichloorhydrien omgezet.

Na de reactie werd het reactiemengsel tot 20°C gekoeld en werd het inblazen van lucht gestaakt. 300 g water werden toegevoegd. Het mengsel werd 1 minuut geroerd. Na 2 uren bewaren scheide het reactiemengsel in een olielaag en een water bevattende laag. Gaschromatografische analyse van de olielaag liet zien, dat glycidylmethacrylaat verkregen was in een hoeveelheid overeenkomend met een theoretische opbrengst van 89,0%.

Epichloorhydrien werd uit de olielaag onder verminderde druk verwijderd en vervolgens werd de olielaag gedestilleerd bij een druk van 0,26 tot 0,40 kPa, waarbij glycidylmethacrylaat verkregen werd in een hoeveelheid overeenkomend met 83,5% van de theoretische opbrengst ervan. Het produkt had een zuiverheid van 98,1%.

Voorbeeld VII

Aan een vierhalskolf van 3 liter werden 1917,0 g β -methylepichloorhydrien, 198,6 g (1,87 mol) watervrij natriumcarbonaat en 3,0 g hydrochinonmonomethylether toegevoegd en er werd verhit. Terwijl lucht in de reactieoplossing werd geblazen met een snelheid van 100 ml./min. werd de toevoeging van methacrylzuur begonnen wanneer de temperatuur van het inwendige van de kolf 107°C was geworden. Op deze wijze werden 258,3 g (3 mol) methacrylzuur druppelsgewijze in verloop van 50 minuten toegevoegd.

β -Methylepichloorhydrien en water, die als een azeotroop destilleerden spoedig na het begin van de toevoeging van methacrylzuur, werden uit het reactiesysteem verwijderd en β -methylepichloorhydrien werd naar de kolf teruggeleid. In 30 minuten na het einde van de toevoeging van methacrylzuur steeg de temperatuur van het reactiemengsel tot 114°C en het azeotrope destillaat werd nauwelijks gevormd. Terwijl lucht continu in het reactiemengsel werd geblazen met een snelheid van 100 ml/min. werden 5,4 g tetramethylammoniumchloride als katalysator toegevoegd. Het neutralisatieproduct werd vervolgens met β -methylepichloorhydrien gedurende 3 uren omgezet. Na de reactie werd het reactiemengsel tot 25°C gekoeld en werd het inblazen van lucht gestaakt. 750 g water werden toegevoegd en het mengsel werd 40 seconden geroerd. Na 1 uur bewaren scheide het mengsel in een olielaag en een water bevattende laag.

Gaschromatografische analyse van de olielaag liet zien, dat β -methylglycidylmethacrylaat verkregen was in een hoeveelheid overeenkomend met 90,8% van de theoretische opbrengst betrokken op methacrylzuur.

β -Methylepichloorhydrien werd door destillatie uit de olielaag onder verminderde druk gewonnen en het residu werd bij 0,40 kPa gedestilleerd, waarbij β -methylglycidylmethacrylaat verkregen werd in een hoeveelheid van 85,1% van de theoretische opbrengst. Dit produkt had een zuiverheid van 98,5%.

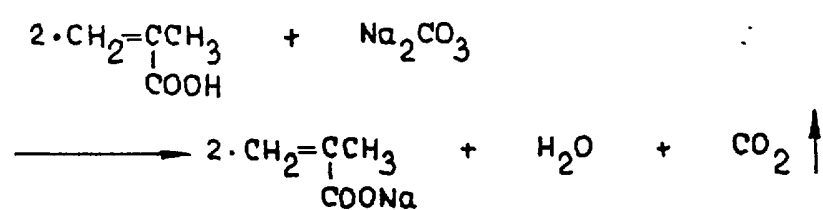
Conclusie

Werkwijze ter bereiding van glycidylacrylaat of -methacrylaat door neutralisatie van acryl- of methacrylzuur, waarbij men de neutralisatie uitvoert bij een temperatuur van ten hoogste 108°C en het acryl- of methacrylzuur geleidelijk wordt toegevoegd aan een verwarmde suspensie van een alkalimetaalcarbonaat en/of een alkalimetaalwaterstofcarbonaat in overmaat epihalogeenhidrien, de hoeveelheid van het alkalimetaalcarbonaat en/of het alkalimetaalwaterstofcarbonaat ten minste 1,1 equivalent per equivalent acryl- of methacrylzuur is, water gevormd uit het reactiesysteem als een azeotroop met het epihalogeenhidrien wordt verwijderd, gevolgd door toevoeging van een veresteringskatalysator aan het reactiesysteem en verestering van het alkalimetaalacrylaat of -methacrylaat met het epihalogeenhidrien, en waarbij men het reactiemengsel na de veresteringsreactie met water mengt, de organische laag van de water bevattende laag

scheidt en daarna de organische laag aan destillatie bij verlaagde druk onderwerpt, met het kenmerk, dat men de neutralisatiereactie en de veresteringsreactie uitvoert, terwijl lucht in het reactiesysteem wordt geblazen en de temperatuur van de verwarmde suspensie lager is dan 108°C.

Hierbij 1 blad tekening

(A) NEUTRALISATIE



(B) VERESTERING

