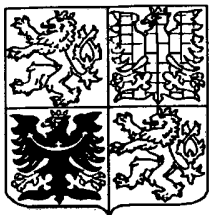


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 18.12.95

(32) 22.12.94

(31) 94/9415473

(33) FR

(40) 17.07.96

(21) 3347-95

(13) A3

6(51)

C 07 C 69/54

C 07 C 67/035

(71) ELF ATOCHEM S. A., Puteaux, FR;

(72) Paul Jean-Michel, Metz, FR;
Desire Gérard, Lens, FR;

(54) Způsob výroby izobornylmethakrylátu

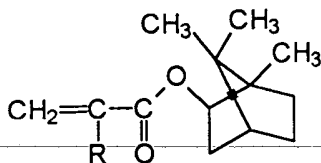
(57) Způsob přípravy isobornylmethakrylátu reakcí kyseliny methakrylové s kamfenem (bornenem) sestává ze smísení reaktantů v mísící nádrži a v uvedení směsi do kontaktu s katalyzátorem v patroně, která není umístěna v nádrži.

1

Způsob výroby isobornylmethakrylátu

Oblast techniky

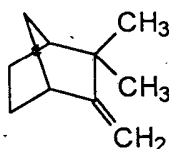
Předkládaný vynález popisuje způsob výroby isobornylmethakrylátu a isobornylakrylátu obecného vzorce I:



kde R je vodík nebo methylový zbytek.

Dosavadní stav techniky

U.S. Patent 3,087,962 popisuje způsob výroby isobornylmethakrylátu reakcí methakrylové kyseliny s kamfenem (bornenem) strukturního vzorce II:



II

s tím, že dojde k přesmyku. Způsob spočívá v provedení reakce v přítomnosti silně kyselého katalyzátoru, jako je kyselina sírová nebo Lewisovy kyseliny, jako je fluorid boritý. Tento způsob není použitelný v průmyslovém měřítku, protože poskytuje nízký výtěžek, fluorid boritý způsobuje korozi reaktorů a je nutno oddělit katalyzátor, což je komplikované.

Aby se odstranily uvedené nevýhody, japonská patentová žádost publikovaná pod č. 58 049 337 popisuje způsob výroby isobornylmethakrylátu stejným způsobem, jako je ten popsáný, ale reakce se katalyzuje silně kyselou, kationickou, pryskyřicí sulfonového typu.

Reakce se provádí vsádkovým způsobem v reaktoru s mechanickým mícháním nebo přímým průtokem reaktantů skrz patronu naplněnou pryskyřicí. V prvním případě může dojít k rozbití částic pryskyřice při styku s lopatkami míchadla a před destilací surového produktu je nutná filtrace. V druhém případě jsou rychlosti průchodu nízké a čas, který látky setrvávají s pryskyřicí je dlouhý. To vede k špatnému rozptylu tepla, které vzniká z reakce, což může vést k znatelnému zvýšení teploty pryskyřice spolu se zvýšením rizika tvorby těžších vedlejších produktů (oligomerního typu), které se mohou krakovat během destilace nebo dokonce, v extrémním případě, může dojít k polymeraci reakční hmoty.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález překonává uvedené nevýhody tak, že zjednodušuje způsob výroby isobornylmethakrylátu tím, že se odstraní filtrace surové reakční směsi od pryskyřice před destilací, a tím umožňuje začít destilaci ihned po reakci, a dochází k menšímu mechanickému namáhání pryskyřice a zejména má surová reakční směs lepší kvalitu, kdy obsahuje menší množství těžších vedlejších produktů a dochází k zlepšení hmotnostní bilance reakce, protože za stejnou dobu, ve srovnání s postupem, který zahrnuje prosakování reaktantů skrz patronu pryskyřice, probíhá vše vyšší rychlostí a čas strávený na pryskyřici je kratší (1 až 2 minuty při použití způsobu podle předkládaného vynálezu, zatímco v předešlém dokumentu je tato doba 60 minut). Teplo se snáze rozptyluje a snížení rizika náhlého vzrůstu teploty snižuje množství těžších vedlejších produktů a snižuje riziko polymerace.

Způsob podle předkládaného vynálezu zahrnuje smíchání kyseliny methakrylové a kamfenu (bornenu) v mísící nádrži tak, aby se získala směs, která se uvede do kontaktu s katalyzátorem v patroně, která není součástí mísící nádrže.

Nebyl žádný důvod očekávat, že tato technika, označovaná také jako "technika s mísící smyčkou", by měla, u tak specifické reakce, jako je reakce kamfenu (bornenu) s kyselinou methakrylovou, která zahrnuje i

přesmyk, vést k vyššímu výtěžku a vyšší selektivitě a menšímu množství těžších vedlejších produktů a zároveň k snížení rizika polymerace. Navíc se nedalo očekávat, že tyto dobré výsledky budou získány při vysoké rychlosti a kratším čase stráveném na pryskyřici. Pevný kyselý katalyzátor může být Brønstedova kyselina nebo Lewisova kyselina nebo makro-zesíťovaná kationická silná pryskyřice, která obsahuje skupiny kyseliny sulfonové (srov. Friedrich Hellferich, "Ion. Exchange", McGraw Hill, N. Y., 1962, str. 79 až 88). Pryskyřice sulfonové kyseliny mají s výhodou hodnotu pK_a nižší než 1.

Trvání kontaktu směsi s pryskyřicí, které je vyjádřeno poměrem objemu nabobtnalé pryskyřice v reakční směsi k rychlosti cirkulace směsi, je s výhodou 0.1 až 10 minut a výhodněji 1 až 3 minuty.

Molární poměr methakrylové kyseliny ke kamfenu (bornenu) je 4 / 1 až 1 / 4 a s výhodou 2 / 1 až 1 / 2.

Teplota reakce je 10 až 60°C, s výhodou 30 až 40°C pro isobornylmethakrylát a 10 až 50°C, s výhodou 10 až 30°C pro isobornylakrylát.

Je možné použít dobře známá rozpouštědla, jako je cyklohexan, hexan a toluen.

Doporučuje se použít inhibitory, jako jsou hydrochinon, hydrochinonmonomethylether, výrazně stericky bráněné fenoly nebo fenothiazin, aby se zabránilo polymeraci.

Jednoduchý obrázek na připojeném diagramu ilustruje zařízení, ve kterém se dá provádět postup podle předkládaného vynálezu.

Zařízení se skládá z:

- mísicí nádrže (1) vyhřívané pláštěm a chlazené vnitřní chladičí spirálou (5); nad nádrží je umístěn zpětný chladič (6),
- recyklační smyčky (2), ve které je umístěna patrona s pryskyřicí (3).

Pryskyřice je umístěna mezi dvěma podpůrnými rošty (7).

Dvě sady ventilů (8) umožňují

- vyprázdnit nádrž (1) a recyklační smyčku (2),

- směřovat recyklační proud do meziskladovací nádrže (4), po prvním použití pryskyřice, nebo za normálních operačních podmínek do mísicí nádrže (1).

Reaktanty se mohou přivádět přímo do mísicí nádrže (1) potrubím (9) nebo do recyklační smyčky (2).

Následující příklady ilustrují vynález.

Příklady provedení vynálezu

Postup podle předkládaného vynálezu se provádí postupem, který je popsán dále.

Ve vynálezu se používá akrylová kyselina nebo methakrylová kyselina a čistý kamfen (bornen) nebo směs kamfenu (bornenu) / tricyklo-
nu.

Akrylová kyselina nebo methakrylová kyselina a kamfen (bornen) (kyselina / kamfen v molárním poměru 1.05 / 1) se na začátku zcela nebo z části umístí do mísicí nádrže, která je nepovinně chlazena, a pak se pomocí pumpy začne cirkulace skrz patronu s pryskyřicí.

Reakční směs, která opouští patronu (3) se vrací do mísicí nádrže (1).

Teplota (40°C pro isobornylmethakrylát, 25 až 30°C pro isobornylakrylát) se reguluje vyhříváním pláště a chladicí spirálou.

Pokud se v dávce nepoužijí všechny reaktanty, zbytek reaktantů se přidá v podobě směsi kyselina / kamfen (bornen) během 1 až 2 hodin, zatímco se kontroluje teplota média v mísicí nádrži.

Pokud se v dávce použijí všechny reaktanty, reakční čas se prodlouží na 3 až 5 hodin při udržování teploty.

Surová reakční směs se pak oddestiluje za sníženého tlaku a střední frakce se recyklují.

Tatáž patrona s pryskyřicí se může úspěšně použít několikrát.

Příklad 1

226 g methakrylové kyseliny, stabilizované 250 ppm hydrochinonmethyletherem (HQME), 340 g kamfenu (bornenu) a 0.1 g fenothiazinu se umístí do mísící nádrže (1).

Směs se pak uvede do cirkulace skrz patronu, která obsahuje 63 g suché pryskyřice Amberlyst 15, rychlostí 4 litry za hodinu.

Pryskyřice Amberlyst 15 v reakčním mediu bobtná. Objem nabobtnalé vlhké pryskyřice je 75.6 cm³.

Čas, který trvá průchod skrz pryskyřici, vypočtený jako poměr objemu nabobtnalé pryskyřice / rychlost cirkulace, je 1.8 minuty.

Teplota je nastavena na 40°C na výstupu z pryskyřice a reakční čas je 4 hodiny.

Surový reakční produkt, který obsahuje 8.9% kyseliny methakrylové, 8.3% kamfenu (bornenu), 81.3% isobornylmethakrylátu a 1.5% těžších frakcí, se pak za sníženého tlaku destiluje.

Střední destilační frakce, obohacené kyselinou methakrylovou a kamfenem (bornenem) se recyklují.

Tatáž patrona s pryskyřicí se úspěšně dá použít šestkrát bez snížení výkonu.

Čistý isobornylmethakrylát má čistotu 99.8 až 99.9%.

Bilance výsledků operace je následující:

- stupeň přeměny kyseliny methakrylové: 78%
- stupeň přeměny kamfenu (bornenu): 86%
- výtěžek isobornylmethakrylátu (relativně ke kyselině methakrylové): 75%
- selektivita (relativně ke kyselině methakrylové): 96%.

Příklad 2

Příklad 1 se zopakuje s tím, že se do dávky použijí pouze některé reaktanty.

201.9 g methakrylové kyseliny, stabilizované 250 ppm (HQME), 87 g kamfenu (bornenu) a 0.15 g fenothiazinu a 0.15 g Topanolu A (2,4-dimethyl-6-*t*-butylfenol) se umístí do mísící nádrže. Směs se pak

uvede na dobu 10 minut do cirkulace skrz patronu s pryskyřicí (63 g suché pryskyřice Amberlyst 15) rychlostí 4 litry za hodinu.

Zbytek reaktantů se pak přidá během 1 hodiny ve formě směsi 20 / 80 kyselina methakrylová / kamfen (bornen) (87 g methakrylové kyseliny, 348.2 g kamfenu) tak, že se teplota udržuje na 40°C.

Když je přidávání ukončeno, reakční čas se prodlouží na 3 a půl hodiny při teplotě 40°C.

Surový produkt, který obsahuje 9% kyseliny methakrylové, 8% kamfenu (bornenu), 81% isobornylmethakrylátu a 2% těžších produktů se pak čistí postupem popsaným v příkladu 1.

Příklad 3

Příklad 1 se zopakuje s tím, že se kyselina methakrylová nahradí kyselinou akrylovou.

234 g kyseliny akrylové, stabilizované 200 ppm (HQME), 420 g kamfenu (bornenu) a 0.13 g fenothiazinu se umístí do mísící nádrže.

Směs se ochladí na 16°C a pak uvede do cirkulace skrz patronu s pryskyřicí (63 g suché pryskyřice Amberlyst 15), rychlostí 4 litry za hodinu.

Teplota v mísícím tanku se udržuje na 25 až 30°C.

Reakční čas je 4 hodiny.

Surový reakční produkt, který obsahuje 6% kyseliny akrylové, 7% kamfenu (bornenu), 85% isobornylakrylátu a 2% těžších frakcí, se pak za sníženého tlaku destiluje.

Bilance výsledků operace je následující:

- stupeň přeměny kyseliny akrylové: 83%
- stupeň přeměny kamfenu (bornenu): 89%
- výtěžek (relativně ke kyselině akrylové): 79%
- selektivita (relativně ke kyselině akrylové): 94%.

Příklad 4

Příklad 2 se zopakuje s tím, že se kyselina methakrylová nahradí kyselinou akrylovou.

149.6 g kyseliny akrylové, stabilizované 200 ppm (HQME), 84 g kamfenu (bornenu) a 0.13 g fenothiazinu se umístí do mísicí nádrže.

Směs se ochladí na 16 až 18°C a pak uvede do cirkulace skrz patronu s pryskyřicí (63 g suché pryskyřice Amberlyst 15).

Po cirkulaci po dobu 10 minut rychlostí 4 litry za minutu se do mísicí nádrže nalije směs 20 / 80 kyseliny akrylové / kamfen (84 g / 336 g), zatímco teplota se udržuje mezi 25 až 30°C.

Zbytek reaktantů se dodá během jedné hodiny.

Reakční čas se prodlouží na 3 hodiny při 25 až 30°C.

Surový reakční produkt, který obsahuje 5.5% kyseliny akrylové, 6% kamfenu (bornenu), 85% isobornylakrylátu a 2% těžších frakcí, se pak za sníženého tlaku destiluje.

Hodnoty stupně konverze / výtěžku / selektivity jsou stejné jako v příkladu 3.

Příklad 5

Srovnání mezi vsádkovým způsobem (reaktanty a kyselinová pryskyřice se uvedou do kontaktu v reaktoru s mechanickým mícháním) a způsobem s mísicí smyčkou:

(Podmínky co se týče teploty, molárního poměru kyseliny / kamfenu (bornenu) a celkové reakce ve vsádkovém způsobu jsou stejné jako při použití způsobu s mísicí smyčkou).

%				
	methakrylová kyselina	kamfen (bornen)	isobornyl- methakrylát	těžší frakce
isobornyl- methakrylát				
vsádkový způsob	9,7	9,2	78,5	2
mísící smyčka	8,9	8,3	81,3	1,5
	kyselina akrylová	kamfen (bornen)	isobornyl- akrylát	těžší frakce
isobornyl- akrylát				
vsádkový způsob	6,5	6	83	4,5
mísící smyčka	6	6	85	3

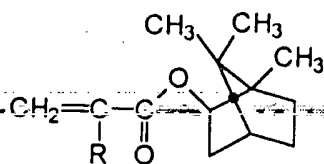
Příklad 5 ukazuje, že vedle praktických výhod, které nabízí způsob s mísící smyčkou (lepší kontrola exothermity reakce, eliminace kroku filtrace pryskyřice), získaná surová reakční směs obsahuje méně těžších frakcí, které se mohou zpětně přeměňovat na kyselinu, která se obtížně odděluje od isobornylmethakrylátu a zejména od isobornylakrylátu, během destilace.

Průmyslová využitelnost

Způsob podle předkládaného vynálezu zlepšuje výrobu isobornylmethakrylátu a isobornylakrylátu.

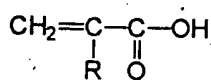
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby isobornylmethakrylátu obecného vzorce I:



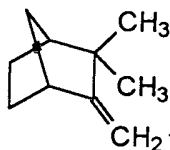
I,

kde R je vodík nebo methylový zbytek, reakcí kyseliny methakrylové strukturního vzorce III:



III

s kamfenem (bornenem) strukturního vzorce II:



II

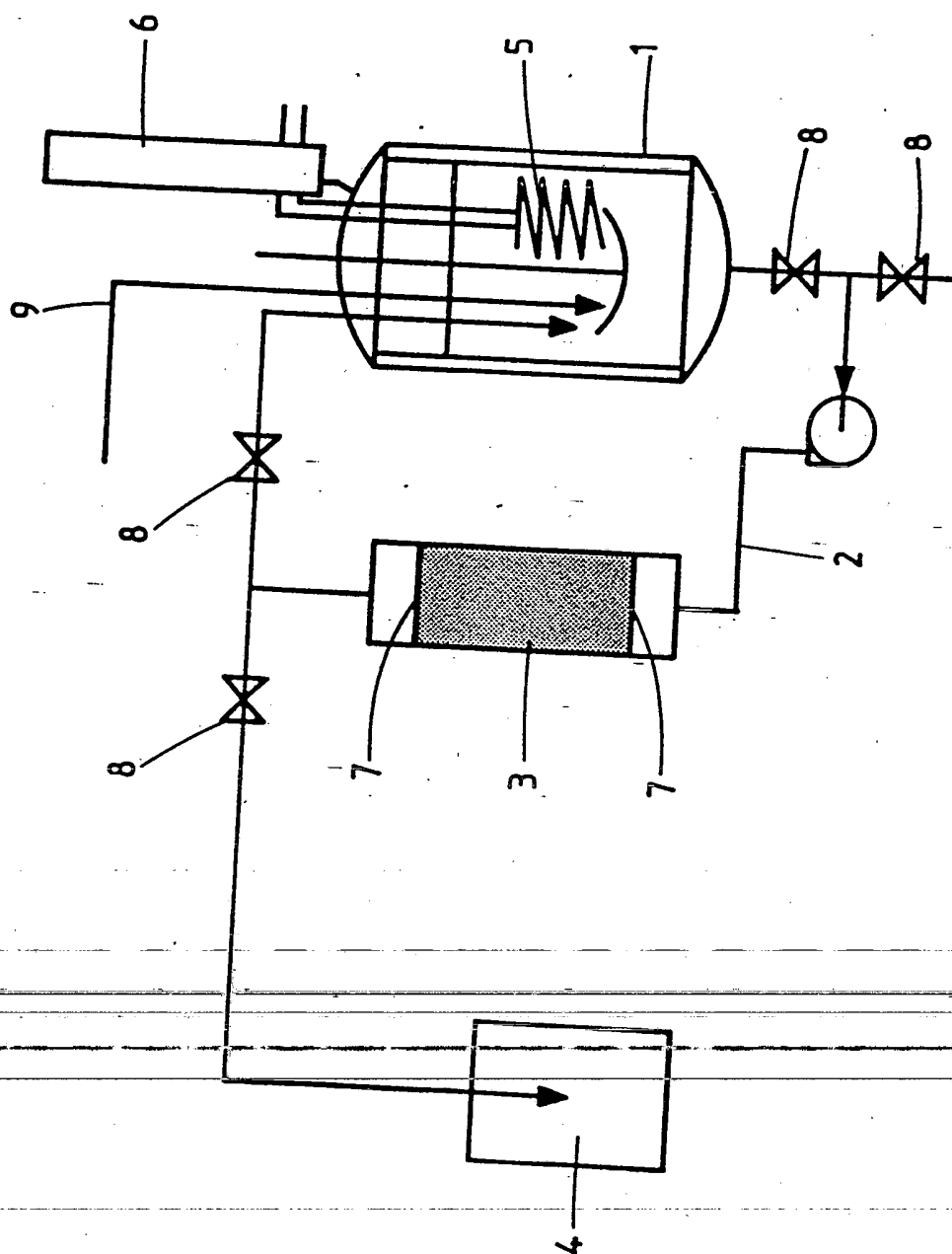
v přítomnosti kyselé, kationické, iontoměničové pryskyřice, vyznačující se tím, že sestává ze smísení kyseliny methakrylové a kamfenu (bornenu) v mísící nádrži a uvedení směsi do kontaktu s katalyzátorem v patroně, která není umístěna v mísící nádrži.

2. Způsob podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že trvání kontaktu směsi s pryskyřicí, vyjádřené poměrem objemu pryskyřice nabobtnalé v reakčním mediu k rychlosti průchodu směsí, je 0.1 až 10 minut a s výhodou 1 až 3 minuty.

3. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, vyznačující se tím, že molární poměr methakrylové kyseliny ke kamfenu (bornenu) je 4 / 1 až 1 / 4, s výhodou 2 / 1 až 1 / 2.

4. Způsob podle kteréhokoliv z předešlých nároků, vyznačující se tím, že sestává z uvedení směsi do kontaktu s katalyzátorem při teplotě 10 až 60°C, s výhodou 30 až 40°C, pro

isobornylmethakrylát a 10 až 50°C, s výhodou 10 až 30°C, pro isobornylakrylát.



OBR. 1