

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 11.III.1966 (P 113 451)

Pierwszeństwo: 12.III.1965 Szwajcaria

Opublikowano: 25.II.1969

Kl. 12 o, 21

MKP C 07 c 57/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Theodor Völker, Erika Pichl

Właściciel patentu: Lonza A. G., Gampel i Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania kwasu metakrylowego z kwasu
 α -hydroksyizomasłowego

1

Wynalazek dotyczy wytwarzania kwasu metakrylowego z kwasu α -hydroksyizomasłowego. Wiadomo, że z kwasu α -hydroksyizomasłowego można wytworzyć kwas metakrylowy przez odszczepienie wody na drodze termicznej lub za pomocą środków odszczepiających wodę. Jednakże w praktyce przy odszczepianiu wody na drodze termicznej przebiegają niepożądane reakcje uboczne, ponieważ wolny kwas α -hydroksyizomasłowy jest związkiem termicznie nietrwałym i podczas ogrzewania ulega rozkładowi tak, że tylko mała ilość produktu wyjściowego, a mianowicie (około 13% wagowych), zostaje przeprowadzona w kwas metakrylowy. Jako produkt uboczny otrzymuje się przy tym glikolid czterometylowy, który może rozkładać się na aceton, tlenek węgla i wodę. Również w przypadku stosowania środków odszczepiających wodę, na przykład kwasu siarkowego lub kwasu fosforowego, reakcja przebiega z małą wydajnością, ponieważ w środowisku reakcyjnym powstają uboczne produkty rozkładu, jak aceton, tlenek węgla, woda, acetaldehyd i kwas octowy.

Stwierdzono, że przy zachowaniu określonych warunków procesu można przeprowadzić kwas α -hydroksyizomasłowy z praktycznie ilościową wydajnością w kwas metakrylowy.

Według wynalazku, proces ten prowadzi się w ten sposób, że kwas α -hydroksyizomasłowy ogrzewa się do temperatury powyżej 160°C, korzystnie do temperatury 250—320°C, w obecności związków

2

reagujących zasadowo i w środowisku obojętnej cieczy polarnej, wrzącej w temperaturze powyżej 200°C.

Jako związki reagujące zasadowo, wpływające korzystnie na odszczepianie wody od kwasu α -hydroksyizomasłowego, stosuje się na przykład tlenki, wodorotlenki, węglany, karboksylany i alkohole metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, jak również aminy lub fosfory, zwłaszcza z trzeciorzędowym atomem azotu albo fosforu, na przykład chinolinę, izochinolinę, trójoktyloaminę i trójfenylofosfinę. Korzystnie stosuje się alkalicznie reagujące związki sodu. Można również stosować sole na przykład sól sodową kwasu α -hydroksyizomasłowego.

Jako nieaktywną ciecz polarną, stanowiącą środowisko reakcji, stosuje się taki związek, który oprócz atomów węgla i wodoru zawiera heteroatomy, na przykład tlenu, siarki lub azotu, a którego temperatura wrzenia leży powyżej 200°C, korzystnie powyżej 250°C. Do takich cieczy należą na przykład pochodne tlenu polietylenu o odpowiedniej temperaturze wrzenia, jak eter dwubutyłowy glikolu trójetylenowego, eter dwumetylowy glikolu czteroetylenowego, eter dwubutyłowy glikolu pięcioetylenowego, chinolina i akrydyna.

Kwas α -hydroksyizomasłowy wprowadza się w postaci stopionej lub najkorzystniej jako roztwór do środowiska reakcji ogrzanego do temperatury reakcji, w którym zawarte są związki reagujące

alkalicznie. W celu uniknięcia zakłóceń w przebiegu reakcji korzystnie jest, jeżeli powstający kwas metakrylowy oddestylowuje się w sposób ciągły z przestrzemi reakcyjnej ewentualnie wraz z rozpuszczalnikami dla kwasu α -hydroksyzomasłowego. Oddestylowywanie kwasu metakrylowego można dodatkowo ułatwić przez zastosowanie środka odpędzającego, na przykład obojętnego gazu.

Stężenie związków działających zasadowo w środowisku reakcji reguluje się w zależności od tego, czy pracuje się z przerwami czy w sposób ciągły. W sposobie periodycznym stosuje się przeważnie 0,02–0,1 mola związku działającego zasadowo na 1 mol kwasu α -hydroksyzomasłowego, jeśli polarna ciecz nie jest identyczna ze związkiem działającym zasadowo. Przy ciągłym sposobie ilość wprowadzanego związku zasadowego reguluje się zależnie od szybkości przerobu kwasu α -hydroksyzomasłowego. Przy dozowaniu 1 mola kwasu α -hydroksyzomasłowego na godzinę korzystnie jest stosować dodatek 0,05–0,5 mola związku działającego zasadowo.

Proces należy prowadzić w obecności inhibitorów, zapobiegających polimeryzacji kwasu metakrylowego. Jako inhibitory stosuje się indulinę, pirokatechinę, hydrochinon, eter hydrochinonomonometylowy, błękit metylenowy.

Przebieg reakcji w sposobie według wynalazku przedstawiono na rysunku schematami 1–3. W pierwszym stopniu reakcji wolny kwas α -hydroksyzomasłowy ulega bardzo szybkiej stabilizacji, przechodząc w postać jonową I, jak to uwidacznia schemat 1. W drugim stopniu jon I ulega odwodnieniu, przy czym otrzymuje się jon II kwasu metakrylowego (schemat 2). W trzecim stopniu jon II, reagując z kwasem α -hydroksyzomasłowym, przechodzi w wolny kwas metakrylowy (schemat 3). Przebieg reakcji w trzecim stopniu jest prawdopodobnie wynikiem tego, że kwas α -hydroksyzomasłowy i kwas metakrylowy mają różne stałe dysocjacji.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i nasadkę z regulacją deflegmacji, ogrzewano stopniowo, przy ciągłym mieszanii, 26,0 g kwasu α -hydroksyzomasłowego, 0,4 g wodorotlenku wodowego i 60 g eteru dwubutyloвого glikolu pięcioetylenowego. Z chwilą, gdy temperatura w kolbie reakcyjnej podniosła się do 160°C, zaczął oddestylowywać końcowy produkt. Destylację prowadzono aż do osiągnięcia temperatury w kolbie wynoszącej 320°C. Produkt reakcji odbierano przy słabej deflegmacji. Ilość kwasu metakrylowego w destylacie określano za pomocą liczby kwasowej i liczby bromowej. Wydajność reakcji odwadniania kwasu α -hydroksyzomasłowego do kwasu metakrylowego wyniosła 90,2% wydajności teoretycznej.

Przykład II. W aparaturze opisanej w przykładzie I ogrzewano, przy ciągłym mieszanii, 26,0 g kwasu α -hydroksyzomasłowego z 26,0 g chinoliny jako związku działającego zasadowo i która jako ciecz polarna równocześnie stanowiła środowisko reakcji. Produkt reakcji, który prze-destylował w temperaturze 200–227°C, zawierał

10,0 g kwasu metakrylowego, co odpowiadało 46,5% wydajności teoretycznej.

Przykład III. a) Ciągły sposób pracy pod nieobecność związku reagującego zasadowo.

Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w wkraplacz, termometr, nasadkę Claisen'a i mieszadło magnetyczne, wprowadzono 90,0 g eteru dwumetylowego glikolu czteroetylenowego i 1,0 g pirokatechiny jako inhibitora polimeryzacji i ogrzano do temperatury około 260°C. Następnie do tak przygotowanego środowiska reakcji, przy ciągłym mieszanii wprowadzono stopniowo 42,0 g 34,3% metanolewego roztworu kwasu α -hydroksyzomasłowego. Otrzymany produkt reakcji po skropleniu w chłodnicy Liebiga i w kulkowej chłodnicy zwrotnej zawierał obok niepożądanych produktów rozszczepienia kwasu α -hydroksyzomasłowego (dużo acetonu), 3,1 g kwasu metakrylowego w roztworze metanolu, co stanowiło 26,0% wydajności w odniesieniu do wprowadzonej ilości kwasu α -hydroksyzomasłowego.

Przykład III. b) Ciągły sposób pracy w obecności dodatku zwiększającego dysocjację.

Do środowiska reakcji ogrzanego do temperatury około 260°C, składającego się z 90,0 eteru czteroetylenoglikolodwumetylowego, 1,0 g wodorotlenku sodowego i 1,0 g pirokatechiny jako inhibitora polimeryzacji, wprowadzono jak wyżej różne ilości kwasu α -hydroksyzomasłowego w postaci 30–35%-owego roztworu w metanolu.

Kwas α -hydroksyzomasłowy wprowadzano z prędkością 0,1 mol na godzinę. Między poszczególnymi próbami, których dane są ujęte w poniższej tabeli, środowisko reakcji schładzano i następnie bez dalszych dodatków stosowano do następnych prób. Dla poszczególnych produktów reakcji oddzielnie określano zawartość kwasu metakrylowego za pomocą liczby kwasowej i liczby bromowej. Produkty reakcji nie zawierały dających się stwierdzić produktów rozkładu kwasu α -hydroksyzomasłowego, a w szczególności acetonu.

Uzyskane wydajności tego szeregu prób wskazują, że eter dwumetylowy glikolu czteroetylenowego jako wysokowrzące i polarne medium reakcyjne nadaje się znakomicie do ciągłej dehydratacji kwasu α -hydroksyzomasłowego, przy czym aktywność tego środowiska reakcji nie spada przy powtórnym jego użyciu.

Próba nr	Ilość wprowadzonego kwasu α -hydroksyzomasłowego w molach	Temperatura reakcji °C	Temperatura destylacji (przechłodzenia) °C	Wydajność kwasu metakrylowego w % w stosunku do wydajności teoretycznej
I	0,191	225 – 264	73 – 122	86,3
II	0,157	250 – 262	91 – 110	94,5
III	0,117	256 – 266	74 – 161	100,0
IV	0,129	256 – 267	77 – 117	95,7

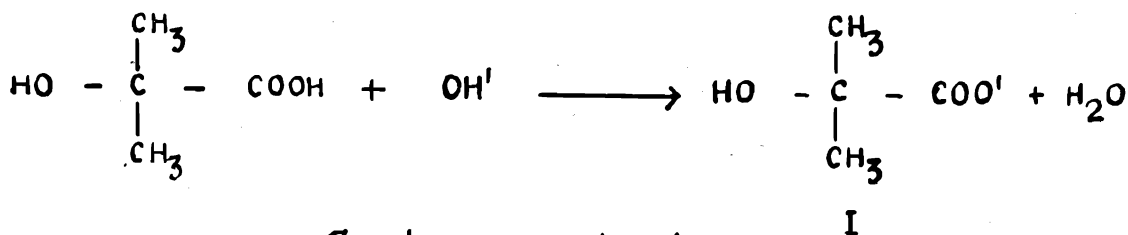
Z porównania wyników, uzyskanych przy prowadzeniu procesu w sposób opisany w przykładach I, II i IIb, z wynikami uzyskanymi przy postępowaniu metodą opisaną w przykładzie IIIa wynika, że dodatek związku reagującego zasadowo powoduje znaczne zwiększenie wydajności procesu.

Zastrzeżenia patentowe

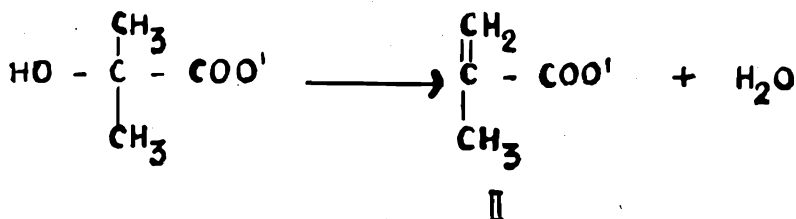
1. Sposób wytwarzania kwasu metakrylowego przez odszczepienie wody z kwasu α -hydroksyizomasłowego, **znamienny tym**, że kwas α -hydroksyizomasłowy ogrzewa się do temperatury powyżej 160°C, najkorzystniej do 250—320°C, w obecności związku reagującego zasadowo, w śro-

dowisku obojętnej cieczy polarnej wrzącej powyżej 200°C, a powstający kwas metakrylowy korzystnie oddestylowuje się.

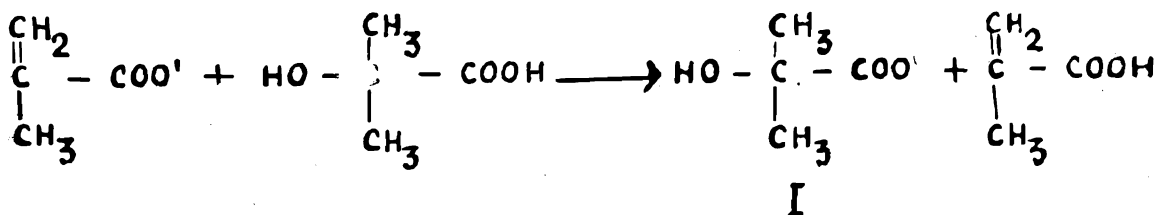
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kwas α -hydroksyizomasłowy wprowadza się w postaci stopionej do środowiska reakcyjnego.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kwas α -hydroksyizomasłowy wprowadza się w postaci roztworu do środowiska reakcyjnego.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako związek reagujący zasadowo stosuje się związki sodowe o odczynie alkalicznym.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności substancji hamujących polimeryzację kwasu metakrylowego.



Schemat 1



Schemat 2



Schemat 3