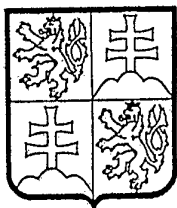


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# PATENTOVÝ SPIS 276 463

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 3324-88.F

(22) Přihlášeno : 18 05 88

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> :  
C 07 C 233/09

(40) Zveřejněno : 12 09 89

(47) Uděleno : 24 04 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 17 06 92

(73) Majitel patentu : CHEMICKÉ ZÁVODY SOKOLOV, a. s., SOKOLOV

(72) Původce vynálezu : PAŘÍZEK RUDOLF ing., PARDUBICE,  
KOCIANOVÁ MARCELA ing.,  
MAŠEK MIROSLAV ing.,  
TVRDÝ OLDŘICH ing., SOKOLOV

(54) Název vynálezu : Způsob výroby N-butoxymethylmethakrylamidu  
nebo N-isobutoxymethylmethakrylamidu

(57) Anotace :

Způsob výroby N-butoxymethylmethakrylamidu nebo N-isobutoxymethylmethakrylamidu z roztoku N-methylolmethakrylamidu získaného vzájemnou reakcí paraformaldehydu a methakrylamidu ve zvoleném alkoholu éterifikací stejným alkoholem. Molární poměr alkoholu k výchozímu amidu je volen v rozmezí 1 až 3 dílů molárních, přičemž část alkoholu (0,5 až 1,5 dílů molárních) je do reaktoru přidávána v průběhu éterifikace za současného odta-hování azeotropické směsi alkohol-voda. Rychlost odběru azeotropu a teplota reakční směsi jsou řízeny postupným snižováním tlaku tak, aby teplota v reaktoru nepřesáhla 105 °C a topného média 110 °C.

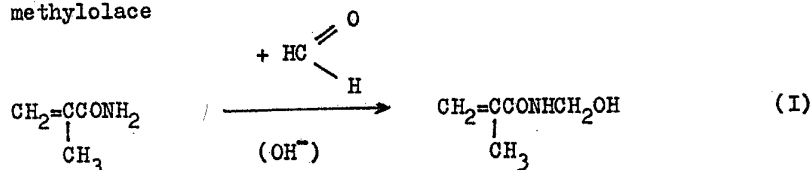
Vynález se týká průmyslové výroby N-butoxymethylmethakrylamidu nebo N-isobutoxymethylmethakrylamidu způsobem, který minimalizuje možnost konkurenčních reakcí v průběhu výroby, a tím zaručuje vyšší výtěžnost procesu i čistotu finálního zboží dodávaného na trh.

N-Butoxymethylmethakrylamid i odpovídající N-isoalkoxyderivát jsou používány zejména při výrobě termoreaktivních samosíťujících typů akrylátových kopolymerních disperzí, určených pro aplikace v textilním průmyslu, jako síťující komonomery.

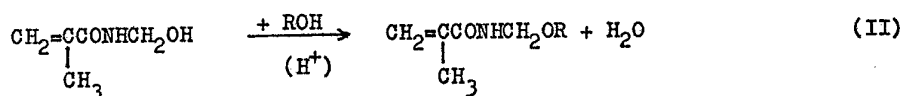
Ačkoliv fyzikálně-chemické charakteristiky těchto monomerů nejsou, stejně jako analogických derivátů N-alkoxymethylakrylamidu, v literatuře popsány v rozsahu obvyklém u většiny jiných sloučenin, je průmyslová výroba produktů technické čistoty předmětem řady patentů. Pokud jde o deriváty methylmethakrylamidu, je i četnost patentovaných postupů nepříliš rozsáhlá.

Vlastní výroba všech zmíněných N-alkoxyderivátů je dvoustupňovou syntézou vycházející z příslušného amidu a většinou paraformaldehydu jako výchozích surovin. V případě výroby N-butoxymethylmethakrylamidu nebo N-isobutoxymethylmethakrylamidu je methakrylamid podroben v prvním reakčním stupni v alkalickém prostředí methylolace za vzniku N-methylolmethakrylamidu (I). Ten je následně ve druhém reakčním stupni éterifikován v kyselém prostředí zvoleným alkoholem na N-alkoxyderivát (II), kde R je n- nebo isobutylová skupina, podle následujícího reakčního schématu:

#### 1. stupeň methylolace

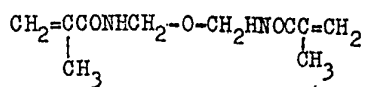


#### 2. stupeň - éterifikace

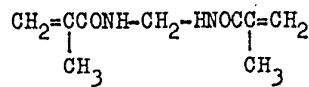


Je zřejmé, že v průběhu obou stupňů syntézy může probíhat řada konkurenčních reakcí jak paralelně, tak následných. V případě, že je používán jako jedna z výchozích surovin paraformaldehyd, je možnost znečištění finálního výrobku ještě daleko vyšší v důsledku tvorby vedlejších zplodin v průběhu depolymerace suroviny, která je předpokladem pro další průběh syntézy.

Vedlejší zplodiny se však mohou tvořit nejen při depolymeraci paraformaldehydu, ale i v průběhu vlastní methylolace. Jedná se především o tvorbu oligomerních zplodin N-methylolmethakrylamidu, který je nezbytným meziproduktem a zcela nelze vyloučit ani možnost tvorby aduktů N-methylolmethakrylamidu s výchozími surovinami. Takovými látkami jsou např. bis/methakrylamidomethyl/éter (III), nebo N,N'-metylenbismethakrylamid (IV):



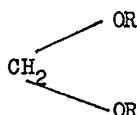
(III)



(IV)

Navíc je celková syntéza N-alkoxyderivátů komplikována požadavkem provedení 1. reakčního stupně v nevodném prostředí, vzhledem k tomu, že v navazujícím reakčním stupni - éterifikaci - je voda jedním z produktů vlastní reakce, takže její přítomnost v reakčním prostředí by od samého počátku průběh éterifikace zpomalovala posunem reakční rovnováhy v nežádoucím směru.

Tomu lze sice čelit provedením depolymerace paraformaldehydu i následné methylo-lace methakrylamidu v prostředí zvoleného alkoholu, avšak v tom případě vzrůstá možnost nežádoucí tvorby dialkylformalu (V), kde R je n- nebo iso-butylová skupina, což pochopitelně v průmyslovém měřítku



(V)

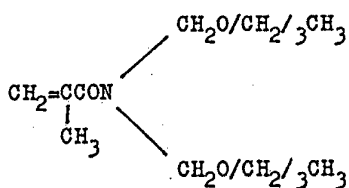
vede k nežádoucímu nárůstu spotřeby alkoholu na jednotku produkce.

Ještě větší možnost tvorby vedlejších zplodin, které znečišťují finální výrobek, protože jejich úplné odstranění je z ekonomických důvodů v provozním měřítku prakticky neproveditelné, je ve 2. reakčním stupni.

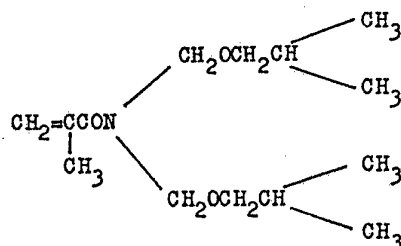
Paleta možných balastů zde vzrůstá nejen o produkty vznikající vzájemnými reakcemi zbytků výchozích surovin a meziprojektu s žádaným výrobkem, ale i v důsledku jejich reakce s přebytkem použitého alkoholu, zejména tehdy, je-li jako katalyzátoru éterifikace použito kyseliny sírové, enormě podporující dehydratační reakce alkoholu samotného za vzniku esterů a sloučenin éterického typu, z nichž hlavním představitelem je opět dialkylformal (V).

N-Butoxymethylmethakrylamid je pochopitelně schopen dále vytvářet di- až polymerní sloučeniny, adukty i polykondenzáty, zvláště tehdy, je-li reakční směs, obsahující 30 % hmot. a více hlavní složky, neúměrně dlouho tepelně exponována, jak doporučuje např. postup podle US patentu č. 3 087 965 z 30. 4. 1963, kdy je éterifikace prováděna po dobu 7 hodin.

Reprezentanty takových sloučenin jsou např. N,N'-di/butoxymethyl-/methakrylamid (VI), nebo isoalkoxyderivát (VII):

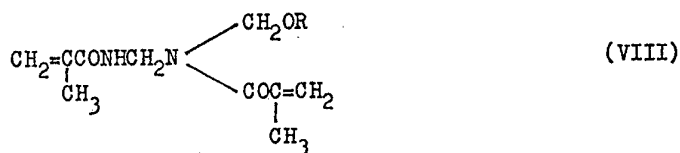


(VI)



(VII)

Další vedlejší zplodinou může být sloučenina (VIII), kde R je n- nebo iso-butylová skupina:



V praxi jsou proto preferovány takové způsoby výroby, které jsou kompromisním řešením mezi snahou dosáhnout pokud možno nejvyšší výtěžnosti procesu na nasazený methakrylamid a požadavkem vyrábět produkt s minimálním obsahem zplodin konkurenčních reakcí.

Tak postup podle DOS 23 10 516 podaného 3.3.1973 prakticky vylučuje tvorbu vedlejších zplodin v průběhu depolymerace paraformaldehydu jeho náhradou vysoce reaktivními roztoky plynného formaldehydu v příslušném alkoholu, které jsou okamžitě schopné reakce s methakrylamidem.

V ČSSR je chráněn autorským osvědčením č. 241 674 z 15. 9. 1987 "Způsob přípravy N-butoxymethylmethakrylamidu nebo N-isobutoxymethylmethakrylamidu", jehož princip spočívá v tom, že se v alkoholickém prostředí uvádí postupně do reakce směs paraformaldehydu s methakrylamidem, čímž má být zabráněno tvorbě nežádoucích produktů v 1. reakčním stupni. Tento postup se však v průmyslovém měřítku ukázal jako nepoužitelný pro nemožnost plynulého dávkování připravené směsi surovin do reaktoru v důsledku nevyhovujícího sypného úhlu směsi, která se navíc stává kompaktní. Diskutabilní je i očekávaný efekt navrhovaného řešení.

Další postupy, např. podle již citovaného US-patentu č. 3 087 965, se soustřeďují na potlačení průběhu konkurenčních reakcí ve 2. reakčním stupni - éterifikaci, při současném zachování výtěžnosti procesu na přijatelné úrovni.

Doporučuje se pracovat s velkým molárním přebytkem alkoholu (až desateronásobkem stechiometrické potřeby) za současného porušování reakční rovnováhy odtahováním v průběhu éterifikace vznikající vody ve formě azeotropu s pomocným rozpouštědlem, které má zaručit co nejvyšší snížení teploty varu reagující směsi.

Zmíněný patent doporučuje k tomuto účelu použít benzen, což je z hlediska masové výroby předmětných N-alkoxyderivátů methylmethakrylamidu nevhodné pro prokázanou karcinogenitu benzenu.

Přebytek používaného alkoholu navíc nepříznivě ovlivňuje ekonomickou stránku výroby pro nutnost následné regenerace a rektifikace značných objemů alkoholu, obsahujícího zejména dibutylformal, které je nutno odstranit před nasazením recyklovaného alkoholu do další operace.

Avšak i v případě snížení molárního přebytku alkoholu na úroveň ještě zaručující ekonomiku provozu se vrací při těchto způsobech, založených na porušování reakční rovnováhy éterifikace odtahováním z heterogenního azeotropu separované vody, do reaktoru množství vody, které odpovídá za daných podmínek její rozpustnosti v recyklované organické fázi. Přitom není podstatné, zda jde o azeotrop získaný s použitím pomocného rozpouštědla nebo bez něho.

Všechny uvedené nevýhody lze v případě výroby N-butoxymethylmethakrylamidu nebo N-isobutoxyderivátu odstranit způsobem podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom,

že právě potřebný molární přebytek alkoholu není do reakce uveden jednorázově, ale je přidáván do surového N-methylolmethakrylamidu postupně rychlostí, která přibližně koresponduje s rychlostí tvorby azeotropu alkohol-voda. Ten je však odtahován mimo reaktor, aniž by byla případně separovaná organická fáze vrácena zpět.

Složení surového éterifikátu získaného postupem podle vynálezu a éterifikátu získaného podle autorského osvědčení č. 241 674 umožňuje porovnat následující tabulka:

Tabulka

N-Butoxymethylmethakrylamid-  
kvalita surového éterifikátu

| POSTUP              | N a l e z e n o (% hmot.) |           |      |                         |               |               |                |           |
|---------------------|---------------------------|-----------|------|-------------------------|---------------|---------------|----------------|-----------|
|                     | Hlavní složka             | n-butanol | Voda | N-methylolmethakrylamid | Methakrylamid | Dibutylformal | Volný formalin | Poly-mery |
| Podle vynálezu      | 67,70                     | 26,10     | 0,90 | 1,80                    | 2,80          | 0,08          | 1,00           | -         |
| Podle AO č. 241 674 | 31,99                     | 54,34     | 5,50 | 1,80                    | 3,50          | 0,78          | 2,04           | +         |

Technický účinek postupu podle vynálezu je z tabulky na první pohled patrný. Koncentrace hlavní složky v éterifikátu je při srovnatelné úrovni molárních poměrů výchozích surovin více než dvojnásobná, což přináší ekonomický efekt zejména v dalších výrobních uzlech jimiž jsou extrakce, kterou lze provést např. podle AO 217 342 vydaného dne 1.8.1985 na "Způsob praní butanolického roztoku N-butoxymethylmethakrylamidu" a následná vakuová destilace takto získané organické fáze. Objemy proudů obsahujících alkohol, který je nutno regenerovat, jsou při způsobu práce podle vynálezu taktéž minimalizovány.

Finální produkty obsahují  $> 95$  % hmot. N-alkoxymethylderivátů a jejich kvalita je plně srovnatelná s produkty dodávanými na trh zahraničními firmami.

Celková výtěžnost procesu činí po přepočtu na 100%ní produkt 84 až 90 % teorie na methakrylamid a 79 až 82 % teorie na paraformaldehyd nasazené do methylolace.

## Příklad

Do reaktoru předložíme 1 500 kg surového alkalického roztoku N-methylolmethakrylamidu získaného reakcí paraformaldehydu a methakrylamidu v prostředí n-butanolu a zředíme jej dalšími 1 000 kg alkoholu. Aciditu vsádky upravíme přidávkem 85%ní kyseliny fosforečné na  $\text{pH} \leq 4$  a po přidání 0,7 kg fenothiazinu jako inhibitoru polymerace vyhřejeme obsah reaktoru na 90 °C.

Po 30 minutách výdrže na uvedené teplotě snížíme tlak v reaktoru na hodnotu

odpovídající za daných podmínek teplotě varu azeotropu n-butanol-voda, který po kondenzaci v chladiči odvádíme mimo reaktor.

Po dalších 30 minutách od zahájení odběru azeotropu počneme do reaktoru dávkovat dalších 450 kg n-butanolu rychlostí 100 kg/h a pokračujeme v odběru azeotropu. Rychlost jeho odběru regulujeme postupným snižováním tlaku v reaktoru tak, aby teplota reakční směsi nepřesáhla 105 °C a topného okruhu reaktoru 110 °C.

Po vydávkování veškerého n-butanolu přerušíme vyhřívání a snižováním tlaku v reaktoru na dosažitelné maximum vydestilujeme další podíly alkoholu za současného ochlazování surového éterifikátu.

Výtěžek: 2 600 kg éterifikátu obsahujícího 63 až 68 % hmot. N-butoxymethylmethakrylamidu, 25 až 30 % hmot. n-butanolu, 1 až 2 % hmot. N-methylolmethakrylamidu, 2 až 3 % hmot. methakrylamidu, 1 až 1,5 % hmot. formaldehydu, 0,5 až 1,5 % hmot. vody a  $\leq$  1 % hmot. dibutylformalu.

#### P A T E N T O V É      N Á R O K Y

Způsob výroby N-butoxymethylmethakrylamidu nebo N-isobutoxymethylmethakrylamidu vycházející z paraformaldehydu a methakrylamidu, vyznačující se tím, že se z nich získaný alkalický roztok N-methylolmethakrylamidu v n-butanolu nebo isobutanolu éterifikuje v kyselém prostředí příslušným alkoholem, který je přidáván v přebytku 1 až 2 dílů molárních na nasazený methakrylamid, a to tak, že se 0,5 až 1,5 dílů molárních předloží do reaktoru a molární přebytek alkoholu se do reakce uvádí v jejím průběhu za současného odběru kondenzujícího azeotropu alkohol-voda a tlaku zaručujícího, že v reaktoru nepřestoupí v průběhu éterifikace teplota 105 °C.