



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03. IX. 1964 (P 105 633)

Pierwszeństwo: 17. IX. 1963 Szwajcaria

Opublikowano: 12. VI. 1967

Kl. 12 o, 21

MKP

C-071
C07C 57/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Theodor Völker, dr Erika Pichler

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

Sposób wytwarzania kwasu metakrylowego i jego pochodnych

1

Przedmiotem wynalazku jest wytwarzanie kwasu metakrylowego i jego pochodnych jak estru kwasu metakrylowego i amidu kwasu metakrylowego z kwasu α -hydroksyizomasłowego lub jego pochodnych.

Wiadomo, że z kwasu α -hydroksyizomasłowego względnie jego estrów można wytworzyć kwas metakrylowy, względnie jego estry przez odszczepienie wody według reakcji przedstawionej na rysunku jako schemat 1.

Przeprowadzenie odszczepienia wody połączone jest z trudnościami. Tak więc na przykład wytwarzanie kwasu α -hydroksyizomasłowego dotychczas ze względów ekonomicznych było niemożliwe, ponieważ wolny kwas α -hydroksyizomasłowy jest związkiem termicznie nietrwałym i podczas ogrzewania ulega daleko idącemu rozkładowi i podczas destylacji, obok małej ilości kwasu metakrylowego wynoszącym około 13%, powstaje aceton i czterometyloglikolid. Wszystkie próby ze środkami odszczepiającymi wodę, jak kwas siarkowy, kwas fosforowy, pięciotlenek fosforu itd. zmierzające do otrzymania kwasu metakrylowego nie powiodły się, ponieważ w tych warunkach następuje rozpad do acetonu, tlenku węgla, wody, aldehydu octowego i kwasu octowego. Ale również odwodnienie estrów kwasu α -hydroksyizomasłowego jest trudne, ponieważ, chociaż wykazują one nieco wyższą odporność termiczną i dlatego mogą być desty-

2

lowane, ze względów ekonomicznych nie nadają się do przerobu na skalę techniczną.

Wytwarzano również nienasycone nityle lub estry z odpowiednich pochodnych kwasu α -hydroksyizomasłowego przez estryfikację grup hydroksylowych stojących w pozycji α i następne termiczne rozszczepienie utworzonego estru, przy czym estryfikację prowadzono za pomocą kwasu, który w czasie procesu estryfikacji albo sam staje się lotny albo daje lotne produkty rozkładu, a zestryfikowane pochodne kwasu α -hydroksyizomasłowego w postaci pary poddawano reakcji w temperaturze 400—600°C, leżącej znacznie powyżej ich temperatury wrzenia.

Proponowano między innymi stosować kwas ftalowy jako środek estryfikujący grupy hydroksylowe w położeniu α . Sposób ten nie mógł znaleźć zastosowania przy wytwarzaniu kwasu metakrylowego z kwasu α -hydroksyizomasłowego z powodu zbyt silnego rozkładu, powstającego jako produkt przejściowy, zestryfikowanego w położeniu α kwasu hydroksyizomasłowego (na przykład przy rozkładzie półestru kwasu ftalowego i kwasu α -hydroksyizomasłowego). Poza tym przy przerobie estrów i nityli kwasu α -hydroksyizomasłowego ten sposób był kłopotliwy i kosztowny.

Znaleziono wreszcie sposób, który pozwala przetwarzać kwas α -hydroksyizomasłowy względnie jego pochodne z doskonałą wydajnością i dobrą selektywnością w kwas metakrylowy lub jego po-

chodne, przy czym w końcowym produkcie praktycznie nie może stwierdzić obecności acetonu (z rozkładu).

Według wynalazku sposób wytwarzania kwasu metakrylowego, estru kwasu metakrylowego i amidu kwasu metakrylowego z kwasu α -hydroksyzimolowego lub jego pochodnych przez estryfikację grup hydroksylowych znajdujących się w położeniu α i termiczne rozszczepienie utworzonego estru polega na tym, że kwas α -hydroksyzimolowy lub jego pochodne estryfikuje się praktycznie nie ulegającym w warunkach reakcji dekarboksylacji kwasem karboksylowym o temperaturze wrzenia powyżej 180°C i/ albo jego estrem alkilowym lub bezwodnikiem, korzystnie kwasem ftalowym lub jego bezwodnikiem ewentualnie w obecności zasadowych katalizatorów, przy czym reakcję estryfikacji i rozszczepienia powstałego estru prowadzi się równocześnie w fazie ciekłej w temperaturze 180–320°C, a powstały produkt oddziela się w znany sposób.

Kwasy karboksylowe o temperaturze wrzenia powyżej 180°C stosowane do estryfikacji kwasu α -hydroksyzimolowego lub jego pochodnych, mogą być jedno lub dwuzasadowe. Przy ich wyborze należy uważać, aby w warunkach reakcji nie ulegały dekarboksylacji. Takimi jednozasadowymi kwasami są na przykład kwas stearynowy, kwas palmitynowy. Korzystnie stosuje się dwuzasadowe kwasy karboksylowe, w których grupy karboksylowe znajdują się względem siebie w położeniu α — β lub kwasy tworzące wewnętrzne bezwodniki, na przykład kwas bursztynowy, kwas glutarowy, kwas maleinowy i kwas itakonowy.

Jako pochodne tych kwasów należy wymienić ich estry, zwłaszcza ich ester alkilowy albo szczególnie ich bezwodniki. Zupełnie wyjątkowe są kwas ftalowy i bezwodnik kwasu ftalowego, których wyróżniającą się trwałość termiczna w obecności zasadowych katalizatorów jest wręcz zaskakująca. Konieczne jest, aby w chwili reakcji stosunek molowy kwasu α -hydroksyzimolowego albo jego pochodnej do składnika estryfikującego wynosił co najmniej 1:1. Zwiększenie ilości składnika estryfikującego wpływa korzystnie na podwyższenie stopnia przemiany przy reakcji prowadzonej sposobem ciągłym korzystne są stosunki 1:500 aż do 1:1500.

Reakcja przebiega w fazie ciekłej. Fazę tę może stanowić obojętne środowisko, na przykład węglowodór o temperaturze wrzenia powyżej 250°C. Celowym jest prowadzenie reakcji w środowisku związku estryfikującego grupy hydroksylowe w położeniu α . Ażeby uniknąć niepożądanego sublimacji w przypadku stosowania kwasu ftalowego albo bezwodnika kwasu ftalowego jako środowiska reakcji, wystarczy dodać alifatyczny ester kwasu ftalowego, na przykład ester metylowy kwasu ftalowego w ilości 15% wagowych. Jeśli temperatura topnienia kwasów lub bezwodników zastosowanych jako środowisko reakcji jest za wysoka, wówczas w podobny sposób poleca się obniżyć ją przez dodanie odpowiednich estrów.

Kwas α -hydroksyzimolowy lub jego pochodne można wprowadzić do środowiska reakcji zależnie

od właściwości tego związku w postaci roztworu w rozpuszczalniku, jak aceton albo w postaci stopionej.

W tym wyjątkowym przypadku, w którym kwas α -hydroksyzimolowy ma być przeprowadzony w ester kwasu metakrylowego celowym jest produkt wyjściowy rozpuścić w odpowiednim alkoholu i roztwór wprowadzić do środowiska reakcji, przy czym korzystnie jest dobrać stosunek alkoholu do kwasu jak 5:1 do 20:1.

Przez zmianę stężenia kwasu α -hydroksyzimolowego w odpowiednim alkoholu albo przez zmianę składu składników estryfikacji, można odpowiednio wpływać na stosunek kwasu metakrylowego do estru kwasu metakrylowego w powstałej mieszaninie. Przez zwiększenie stężenia alkoholu na skutek dodania alkoholu lub estru reakcja przebiega w kierunku tworzenia się głównie estru kwasu metakrylowego, zaś przy zwiększaniu stężenia kwasu α -hydroksyzimolowego w kierunku tworzenia się kwasu metakrylowego.

Przez zastosowanie katalizatorów działających zasadowo, można wzmoczyć proces rozszczepiania estru α -hydroksylowego i poprawić wydajność i selektywność reakcji. Takimi katalizatorami są na przykład tlenki, wodorotlenki i węglany metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, octany metali alkalicznych i trzeciorzędowe aminy. Korzystnie stosuje się związki, zawierające jony sodowe.

Celowym jest stosowanie 0,01–5% wagowych katalizatora w odniesieniu do środowiska reakcji.

Korzystny jest dodatek inhibitorów jak indulina, pirokatechina, hydrochinon i eter monometylowy hydrochinonu, dla uniknięcia polimeryzacji utworzonych α , β — nienasyconych związków.

Można wreszcie osiągnąć lepsze wydajności, jeśli w czasie reakcji destylowane produkty reakcji odprowadza się za pomocą obojętnych gazów, na przykład azotu, dwutlenku węgla, gazów szlachetnych lub par niskowrzących rozpuszczalników, jak nadmiar metanolu, acetonu itp.

Na przebieg reakcji ciśnienie nie wywiera istotnego wpływu. Tak więc odwodnienie kwasu α -hydroksyzimolowego albo jego pochodnych można prowadzić zarówno pod normalnym ciśnieniem, jak też i pod ciśnieniem zmniejszonym lub podwyższonym.

Najkorzystniejszym zakresem ciśnień jest 500–1500 mm Hg.

Wynalazek wyjaśniono bliżej przez podany na rysunku schemat 2 i przykłady. W analogiczny sposób przebiega reakcja również z innymi podanymi reagentami.

W warunkach reakcji kwas ftalowy (nie przedstawiony na rysunku) powstały przez rozszczepienie półestu kwasu ftalowego i kwasu α -hydroksyzimolowego ulega natychmiast rozkładowi do bezwodnika kwasu ftalowego i wody. Kwas metakrylowy i wodę oddestylowuje się ze środowiska reakcji, podczas gdy bezwodnik kwasu ftalowego pozostaje w środowisku reakcyjnym.

Przykład I. Otrzymywanie kwasu metakrylowego i estru metylowego kwasu metakrylowego. Czteroszyjną 0,5 litrową kolbę, zaopatrzoną w ogrzewany wkraplacz, mieszałko, termometr,

rukę do doprowadzania gazu i mostek Claisen'a, napełniono mieszaniną składającą się z 80,0 g bezwodnika kwasu ftalowego, 50,0 g ftalanu dwumetylowego, 0,5 g sody żrącej, jako katalizatora, 0,3 g pirokatechiny jak również 0,3 g eteru mono-

metylowego hydrochinonu jako inhibitorów. Mieszaninę ogrzewano do temperatury 250—270°C i podczas mieszania przepuszczano stały strumień N_2 z szybkością 2 pęcherzyków na sekundę. Do mieszaniny reakcyjnej z ogrzewanego wkraplacza powoli wprowadzono 0,410 mola roztopionego kwasu α -hydroksyzomasłowego.

Lotne produkty reakcji skraplano w mostku Claisen'a a następnie w pochyłej kulkowej chłodnicy. Produkty gazowe przeszły do dalszej kondensacji do zamrażarki chłodzonej do temperatury —70 do —80°C i na koniec zostały przepuszczone przez naczynie absorbujące CO_2 .

W destylarce stwierdzono, za pomocą oznaczenia liczby bromowej i liczby zmydlenia 0,373 mola mieszaniny składającej się z około 90% kwasu metakrylowego i 10% estru metylowego kwasu metakrylowego i 0,018 mola nieprzereagowanego kwasu α -hydroksyzomasłowego.

Wydajność w odniesieniu do przereagowanego kwasu α -hydroksyzomasłowego — 95,2% (wyliczono — 95,6%).

Przykład II. Otrzymywanie kwasu metakrylowego i estru metylowego kwasu metakrylowego.

W aparaturze jak w przykładzie I, ale bez przepuszczania strumienia N_2 , do środowiska reakcji składającego się z 60,0 g bezwodnika kwasu glutarowego, 40,0 g ftalanu dwumetylowego, 0,5 g sody żrącej jako katalizatora, jak również 0,3 g pirokatechiny i 0,3 g eteru monometylowego hydrochinonu jako inhibitorów, wkraplano powoli w temperaturze 250°C i pod normalnym ciśnieniem 0,3 mola kwasu α -hydroksyzomasłowego w postaci około 45 procentowego roztworu metanolowego. W kondensacie stwierdzono 0,218 mola produktu metakrylowego, składającego się z około 2 części wagowych kwasu metakrylowego i 1 części wagowej estru metylowego kwasu metakrylowego, odpowiadające wydajności 72,6% ogólnej ilości metakrylanu w odniesieniu do wprowadzonej ilości kwasu α -hydroksyzomasłowego. Stwierdzono tylko ślady acetonu.

Przykład III. Otrzymywanie kwasu metakrylowego i estru metylowego kwasu metakrylowego.

W warunkach jak w przykładzie I, do środowiska reakcji, składającego się z 60,0 g bezwodnika kwasu ftalowego, 50,00 g ftalanu dwumetylowego, 0,3 g pirokatechiny jako inhibitora, jednak bez katalizatora w postaci sody żrącej, w temperaturze 250—270°C i pod normalnym ciśnieniem wkropiono powoli 0,162 mola kwasu α -hydroksyzomasłowego w postaci około 45 procentowego metanolowego roztworu. W destylacie stwierdzono 0,102 mola mieszaniny kwasu metakrylowego i estru metylowego kwasu metakrylowego, odpowiadające wydajności 63,0% w odniesieniu do wprowadzonej ilości kwasu α -hydroksyzomasłowego obok nieprzereagowanego kwasu α -hydroksyzo-

masłowego. Stosunek molowy kwasu metakrylowego i estru metylowego kwasu metakrylowego wyniósł około 4:1. Stwierdzono tylko ślady acetonu.

Przykład IV. Otrzymywanie wolnego kwasu metakrylowego.

W aparaturze jak opisano w przykładzie I, jednak bez wkraplacza ogrzewano 20,8 g kwasu α -hydroksyzomasłowego razem z 60,00 g bezwodnika kwasu ftalowego, 0,3 g sody żrącej, 0,3 g pirokatechiny w temperaturze 250°C przy mieszaniu i przedmuchiwaniu słabym strumieniem azotu. Otrzymany destylat zawierał 12,2 g kwasu metakrylowego, co odpowiada wydajności 71,0% obok nieprzereagowanego kwasu α -hydroksyzomasłowego.

Przykład V. W naczyniu reakcyjnym jak opisano w przykładzie I, umieszczono 60,0 g bezwodnika kwasu ftalowego, 40,0 g ftalanu dwumetylowego, 0,5 g sody żrącej jako katalizatora, jak również 0,3 g pirokatechiny i 0,3 g eteru monoetylowego hydrochinonu jako inhibitorów. Z szybkością 0,15 mola/godzinę przepuszczano po kolei przez lejek dozujący zanurzony w cieczy różne ilości kwasu α -hydroksyzomasłowego w postaci około 45 procentowego metanolowego roztworu. Ciecz kąpielową podczas doświadczenia ogrzewano do temperatury 250°C i przez mieszanie utrzymywano w ruchu. Jednocześnie do środowiska reakcji wprowadzono słaby strumień azotu, destylat kondensowano w mostku Claisen'a i nachylonej chłodnicy i przepuszczano przez zamrażarkę oziębioną do temperatury —70 do —80°C.

Miedzy poszczególnymi próbami tego szeregu, który ujęty jest w następującej tabeli, kąpiel reakcyjną chłodzono i przerywano pirolizę kwasu α -hydroksyzomasłowego.

Wyniki tego szeregu prób wyraźnie wskazują, że aktywność środowiska reakcji nie zmniejsza się z wzrastającą liczbą prób.

Stosunek molowy kwasu metakrylowego do estru metylowego kwasu metakrylowego w próbie 1 wynosił około 1:0,3. Stosunek molowy kwasu metakrylowego do estru metylowego kwasu metakrylowego w dalszych próbach był większy i wynosił w próbie około 1:0,2.

Przykład VI. Otrzymywanie estru kwasu metakrylowego.

W urządzeniu reakcyjnym jak podano w przykładzie I do znajdującego się w nim środowiska reakcji, składającego się z 90,0 g bezwodnika ftalowego, 60,0 g ftalanu dwumetylowego, 0,5 g sody żrącej jako katalizatora, jak również 0,3 g pirokatechiny i 0,3 g eteru monoetylowego hydrochinonu jako inhibitorów, wprowadzono 50,0 g estru α -hydroksyzomasłowego poprzez lejek dozujący zanurzony w środowisku reakcji. Ciecz reakcyjną mieszano i ogrzewano zewnątrz do temperatury około 240°C. Jednocześnie przez ciecz przepuszczano słaby strumień azotu. Destylat kondensowano w pochyłej chłodnicy i przepuszczano przez zamrażarkę do temperatury —70 do —80°C. Stwierdzono w kondensacie 8,9 g estru metylowego kwasu metakrylowego i 38,5 g estru metylowego kwasu α -hydroksyzomasłowego, co odpowiada wydajności

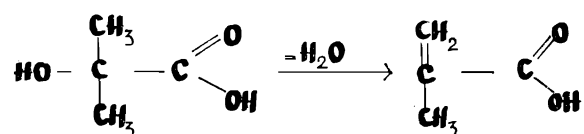
1. Sposób wytwarzania kwasu metakrylowego i jego pochodnych przez estryfikację kwasem karboksylowym grup hydroksylowych kwasu α -hydroksyzimassowego lub jego pochodnych i termiczne rozszczenie powstałych estrów, **znamienny tym**, że kwas α -hydroksyzimassowy lub jego pochodne estryfikuje się praktycznie nie ulegającym dekarboksylacji w warunkach reakcji kwasem karboksylowym o temperaturze wrzenia wyższej od 180°C i/albo jego estrem alkilowym lub bezwodnikiem, korzystnie kwasem ftalowym lub jego bezwodnikiem, przy czym reakcje estryfikacji i termicznego

rozszczeplenia prowadzi się równocześnie, w fazie ciekłej w temperaturze 180—320°C, a powstały produkt oddziela się w znany sposób.

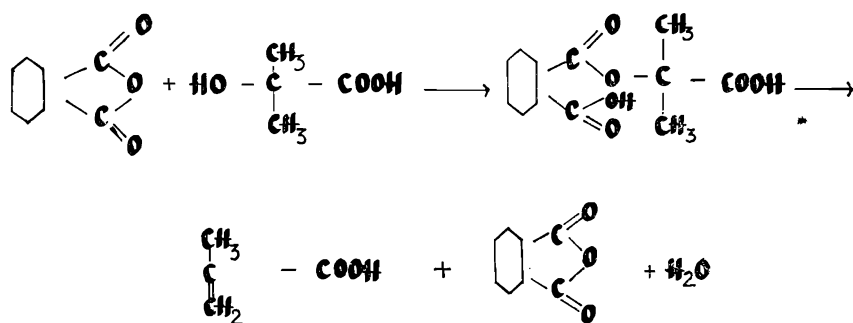
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do estryfikacji stosuje się nie ulegający dekarboksylacji kwas dwukarboksylowy skłonny do tworzenia wewnętrznych bezwodników.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika kwasu α -hydroksyizomasłowego lub jego pochodnych.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku kwasu karboksylowego lub jego pochodnych stosowanych do estryfikacji grup hydroksylowych stojących w położeniu α .
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że w przypadku stosowania jako rozpuszczalników

sublimujących lub wysokotopliwych kwasów albo bezwodników, do środowiska reakcyjnego wprowadza się dodatkowo ich estry.

- 5 6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności zasadowych katalizatorów.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności inhibitorów polimeryzacji.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powstały produkt odprowadza się z przestrzeni reakcyjnej za pomocą obojętnego gazu.
- 10 9. Sposób według zastrz. 1—3 lub 5—8 **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania estru kwasu metakrylowego z kwasu α -hydroksyizomasłowego, reakcję prowadzi się w obecności odpowiedniego alkoholu jako składnika estryfikującego.
- 15 20



Schemat 1



Schemat 2