



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241810
(11) (B1)

[22] Přihlášeno 13 08 84

[21] (PV 6111-84)

[51] Int. Cl.⁴

C 07 C 67/48

C 07 C 69/54

[40] Zveřejněno 22 08 85

[45] Vydáno 15 09 87

[75]

Autor vynálezu

VACÍK JIRÍ ing. CSc.; BOROVIČKA MILOŠ RNDr. CSc., PRAHA

(54) Způsob čištění 2-hydroxyethylesteru kyseliny methakrylové

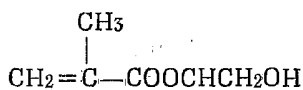
1

2

Vynález se týká způsobu čištění 2-hydroxyethylesteru kyseliny methakrylové, důležitého monomeru pro výrobu kontaktních čoček, náhrad tělních tkání, plniva chromatografických kolon apod. Tento monomer se připravuje reesterifikací methyl- nebo ethylesteru kyseliny methakrylové ethylen glykolem, reakční směs se zpracovává zředěním vodou, vysolením a extrakcí nejdříve petroletherem a potom etherem a odpařením tohoto extraktu. Podle vynálezu se tento odparek místo dřívější zdlouhavé a choulostivé destilace ve vysokém vakuu čistí kontaktem s aktivním uhlím při teplotě 40 až 50 °C, po dobu kolem 2 h. Po odstranění aktivního uhlí je k dispozici velice čistý produkt, vyhovující všem technickým účelům.

Vynález se týká způsobu čištění 2-hydroxyethyl-esteru kyseliny methakrylové.

2-Hydroxyethyl-ester kyseliny methakrylové vzorce I



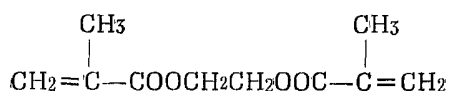
(I)

je základním monomerem, který se polymerací převádí v hydrofilní polymery, používané v oblasti léčebné prothetiky, například k výrobě kontaktních čoček, náhrad tělních tkání apod., ale také k technickým účelům, například jako plnidlo chromatografických kolon.

Známy a v průmyslovém měřítku používaný způsob přípravy látky vzorce I vychází z kyseliny methakrylové a její adice s oxiranem za katalytického působení kysličníků kovů, například zinku nebo mědi. Takto vyráběný 2-hydroxyethyl-ester kyseliny methakrylové je však nutno pro účely léčebné prothetiky velmi pečlivě a složitě čistit, protože obsahuje nežádoucí ethylen-dimethakrylát, nezreagovanou výchozí kyselinu a vedlejší reakční produkty v poměrně vysokém množství.

Další výhodný způsob přípravy látky vzorce I spočívá v jednoduché reesterifikaci methylesteru kyseliny methakrylové ethylenglykolem za katalytického působení alkoholátů alkalických kovů, zejména methylátu sodného, ethylenglykolátu sodného nebo kvartérních amoniových bází.

Provozně je tento způsob výroby nejvhodnější, protože reakční směs nikdy neobsahuje volnou kyselinu methakrylovou, ale prakticky obsahuje jako hlavní nečistotu jen ethylen-dimethakrylát vzorce II



(II),

který vzniká v množství až 5 % hmot. a jeho přítomnost v čistém monomeru, určeném pro lékařské účely, je zcela nežádoucí. Z monomeru, který obsahuje diester vzorce II v množství nad 5 % hmot. nelze vůbec vyrábět použitelné kontaktní čočky, protože nevyhovují po mechanické stránce. Řadou pokusů bylo prokázáno, že diester vzorce II nelze odstranit frakční destilací ani úpravou reakčních podmínek uvedené reesterifikace.

Až dosud bylo nutno 2-hydroxyethyl-ester kyseliny methakrylové, získaný jakýmkoliv známým způsobem, čistit v konečné fázi frakční destilací, pokud možno za nejšetrnějších podmínek, tedy za teploty co nejnižší, ve vysokém vakuu, aby se předešlo tvorbě rozkladných produktů. Tato provoz-

ně velmi nepříjemná operace bránila možnosti jednoduchého a ekonomického rozšíření výroby ve smyslu podstatného zvětšení zpracovávaných násad, protože bylo možno zpracovávat náklady surového produktu nejvýše kolem 2 kg, což je pro jiné než zdravotnické účely neúnosně málo.

Ani dodatečné zařazení další extrakce petroletherem při zpracování reakční směsi po zředění vodou nevedlo k žádanému cíli, tj. k odstranění vakuové destilace.

Předmětem vynálezu je jednoduchý, ale vysoce účinný způsob čištění 2-hydroxyethyl-esteru kyseliny methakrylové, připraveného reesterifikací methyl- nebo ethylesteru kyseliny methakrylové ethylenglykolem za katalytického působení alkoholátů alkalických kovů, zejména methylátu nebo ethylenglykolátu sodného, nebo kvartérních amoniových bází, například tetramethylamoniumhydroxidu, za přísady inhibitoru polymerace, například fenothiazinu, po zředění reakční směsi vodou, oddělení nezreagovaného výchozího esteru kyseliny methakrylové, nejprve extrakcí petroletherem a potom po nasycení chloridem sodným další extrakcí etherem a odpařením extraktu.

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se odparek po přidavku aktivního uhlí v množství 5 až 10 % hmot., vztaženo na hmotnost odparku, za míchání zahřívá na teplotu 30 až 60 °C, s výhodou 40 až 50 °C, po dobu 1 až 3 h, s výhodou 1,5 až 2,5 h, načež se aktivní uhlí odstraní.

Ve srovnání s vakuovou destilací je způsob podle vynálezu technicky i ekonomicky podstatně jednodušší a výhodnější a především šetrnější, možnost vzniku rozkladných produktů je vyloučena. Pro většinu technických účelů stačí obvykle jedno čištění s aktivním uhlím; vyskytne-li se národa mimořádně znečištěná, je možno čisticí operaci opakovat, přičemž množství aktivního uhlí může být menší a doba zahřívání kratší.

Způsob čištění podle vynálezu je možno realizovat i mícháním za teploty místnosti, ale doba, kdy lze dosáhnout upotřebitelného účinku se tím mnohonásobně prodlouží, a stejně konečný efekt není spolehlivý. Po ukončeném míchání se aktivní uhlí může odstranit filtrací buď ještě za původní teploty, nebo i po vychladnutí na teplotu místnosti.

Základní výhoda způsobu podle vynálezu tkívá v tom, že umožňuje získávat produkt vynikající kvality, srovnatelný téměř s kvalitou produktu destilovaného a že dovoluje takto zpracovávat i náklady o hmotnosti 100 kilogramů i více, podle toho, jaké zařízení je k dispozici.

Bližší podrobnosti vyplývají z následujícího příkladu provedení, který tento způsob pouze ilustruje, ale nijak neomezuje.

Příklad

Směs methylesteru kyseliny methakrylové (26,3 kg), ethylenglykolu (26,3 kg), tetramethylamoniumhydroxidu (2,0 kg 5 % methanolického roztoku) a fenothiazinu (10 g) se za míchání zahřívá 4 h na 60 °C (vnitřní teplota). Potom se k reakční směsi přidá 30 litrů vody, 10 min se intenzívně míchá a pak nechá stát 20 min v klidu. Horní vrstva, obsahující nezreagovaný methylester kyseliny methakrylové a část diesteru vzorce II, se oddělí a zahustí ve vakuu vodní vývěvy. Odparek se vrátí do reakční nádoby. Vodná fáze o objemu asi 60 litrů, se rozdělí po 20 litrech do 3 skleněných kotlíků o obsahu po 80 litrech a do každého kotlíku se přidá dalších 30 litrů vody. Po této úpravě se vodný roztok surového mo-

nomeru pečlivě vyextrahuje 3 X po 15 litrech petroletheru. Spojené petroletherové extrakty se regenerují destilací, odparek se likviduje. Vodné fáze se nasytí po 10 kg chloridu sodného a vyextrahuje 3 krát po 10 litrech etheru. Etherické extrakty se spojí a po přidavku 0,1 % hmot. chloridu měďnatého jako stabilizátoru se ether odpaří. K odparku se přidá 6 až 7 % hmot. aktivního uhlí a za míchání se zahřívá na teplotu 40 až 50 °C po dobu 2 h, načež se aktivní uhlí odfiltruje. Získá se 14,0 kg čistého 2-hydroxyethylesteru kyseliny methakrylové, s obsahem diesteru vzorce II nejvýše 0,1 až 0,3 % hmot., což je pro jiné účely než pro výrobu kontaktních čoček, zejména pro výrobu náplní chromatografických kolon, kvalita zcela vyhovující.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob čištění 2-hydroxyethylesteru kyseliny methakrylové, připravené reesterifikací methyl- nebo ethylesteru kyseliny methakrylové ethylenglykolem za katalytického působení alkoholátů alkalických kovů, zejména methylátu nebo ethylenglykolátu sodného, nebo kvartérních amoniových bází, například tetramethylamoniumhydroxidu, za přísady inhibitoru polymerace, například fenothiazinu, po zředění reakční směsi vodou, oddělení nezreagovaného vý-

chozího esteru kyseliny methakrylové, nejprve extrakcí petroletherem a potom po nasycení chloridem sodným další extrakcí etheru a odpařením extraktu, vyznačující se tím, že se odparek po přidavku aktivního uhlí v množství 5 až 10 % hmot., vztaženo na hmotnost odparku, za míchání zahřívá na teplotu 30 až 60 °C, s výhodou 40 až 50 °C, po dobu 1 až 3 h, s výhodou 1,5 až 2,5 h, načež se aktivní uhlí odstraní.