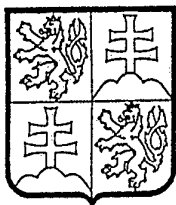


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 495

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 4227-89. T

(22) Přihlášeno : 10 07 89

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 07 C 233/20

(40) Zveřejněno : 19 02 92

(47) Uděleno : 24 04 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 17 06 92

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

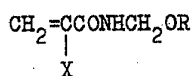
(72) Původce vynálezu : PAŘÍZEK PAVEL ing., PARDUBICE,
KOCIANOVÁ MARCELA ing.,
LONÍK VLADIMÍR ing., SOKOLOV

(54) Název vynálezu : Způsob éterifikace vodných roztoků
N-methylolakrylamidu nebo N-methylolmethakrylamidu

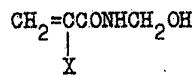
(57) Anotace :

Způsob éterifikace umožňuje éterifikovat vodné roztoky N-methylolakryl- nebo -methakrylamidu aniž by došlo ke zhoršení kvality éterifikátu ve srovnání s tím, který je až dosud průmyslově vyráběn éterifikací methylolových sloučenin připravených v nevodném prostředí s použitím paraformaldehydu jako výchozí suroviny, který je nutno předem depolymerovat. Další předností způsobu je potlačení tvorby dialkylformalů, které jsou obsaženy v éterifikátech při použití výchozího meziproduktu připraveného z paraformaldehydu. Principem je odstranění hlavního podílu vody přítomné v zásadě v první fázi éterifikace prováděné za teplot 90 až 95 °C ve formě azeotropu s vybraným alkoholem a teprve následným dávkováním jeho přebytku v průběhu éterifikace do reaktoru za teplot 90 až 100 °C. Teplotní režim je dodržován regulací tlaku, který musí být volen tak, aby reakční směs vřela.

Vynález se týká průmyslového způsobu výroby N-alkoxyderivátů obecného vzorce (I), kde X je vodík nebo metylová skupina a R alkyl o počtu uhlíků 3 až 4, éterifikací vodných roztoků hydroxyalkylderivátů obecného vzorce (II):



I



II

Ze skupiny výše specifikovaných alkoxyderivátů došly průmyslového využití zejména N-isobutoxymethylakrylamid a -methakrylamid, které jsou používány jako termoreaktivní samosíťující komonomery při výrobě kopolymerních disperzí určené zejména pro aplikace v textilním průmyslu. V omezené míře jsou k těmto účelům vyráběny i N-butoxymethylakrylamid a -methakrylamid.

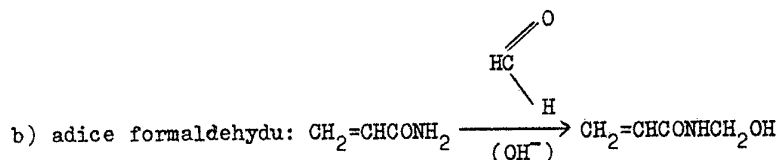
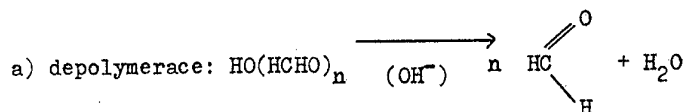
N-isobutoxymethylmethakrylamid dále nalezl uplatnění v lakařském průmyslu při výrobě vypalovacích laků, N-butoxymethylmethakrylamidem byl nahrazen karcinogenní akrylonitril používaný jako jedna z výchozích surovin při formulaci kopolymeru pro aplikace v kožedělném průmyslu.

Úhrnná roční spotřeba předmětných síťovadel přesahuje v současné době v ČSSR 100 tun.

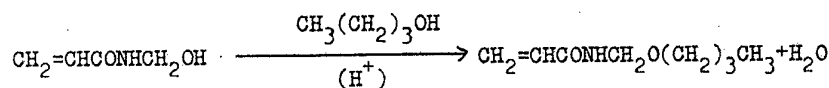
V průmyslovém měřítku jsou tyto reaktivní monomery vyráběny dvoustupňovou syntézou v níž je v prvním stupni výchozí amid podroben v prostředí příslušného alkoholu hydroxymethylaci formaldehydem získaným depolymerací paraformaldehydu v tomtéž prostředí. Ve druhém stupni je vzniklý N-hydroxyalkylderivát éterifikován zvoleným alkoholem.

Celý proces lze v případě výroby N-butoxymethylakrylamidu vyjádřit následujícím reakčním schématem:

1. stupeň - methylolace



2. stupeň - éterifikace



Vzhledem k tomu, že éterifikace je klasickým příkladem rovnovážné reakce v jejímž průběhu vzniká vedle žádané organické sloučeniny voda jako druhý reakční produkt, vylučují průmyslově zavedené způsoby výroby (např. podle čs. AO č. 181577, nebo 241674, i řady zahraničních patentů) a priori používání surovin obsahujících vodu již v prvním reakčním stupni, s cílem zajistit vysoké výtěžky finálního monomeru ve stupni druhém a to i za cenu použití dražších výchozích surovin.

Na trhu běžně přístupný a v masovém měřítku vyráběný technický formalin byl tak ve většině případů nahrazen paraformaldehydem, nebo v krajním případě (DOS 2310516) roztoky plynného formaldehydu v příslušném alkoholu.

Nyní bylo zjištěno, že éterifikaci lze provádět a dovést do vysokých konverzí za současného zachování špičkové kvality éterifikátu i v případě, že reakční prostředí obsahuje i 50 % hmot. vody. To umožňuje nahradit v prvním reakčním stupni (methylolaci) paraformaldehyd technickým formalinem obsahujícím ve vodném roztoku 36 až 38 % hmot. formaldehydu.

Fáze depolymerace tak zcela odpadá.

V případě výroby N-butoxymethylakrylamidu lze nahradit i krystalický akrylamid jeho průmyslově vyráběnými a na světovém trhu přístupnými 40 až 50%ními vodnými roztoky.

Vyloučena není ani kombinace obou způsobů tj. použití technického formalinu a vodného roztoku akrylamidu.

Nadbytek vody je při způsobu práce podle vynálezu odstraňován z reakčního prostředí od samého počátku éterifikace oddestilováním za sníženého tlaku, přičemž je molární přebytek použitého alkoholu uváděného do reakce na mol výchozího amidu volen v poměru 1,5 až 4, s výhodou 1,75 až 3. Ten zaručuje, že bude ve formě azeotropu odstraněna nejen reakční voda vzniklá v průběhu éterifikace, ale i voda vnesená do reakčního prostředí s výchozími surovinami.

Část přebytku alkoholu je při tom dávkována do reaktoru až od okamžiku, kdy již byl z reakčního prostředí otažen hlavní podíl vody původně přítomné v nasazených surovinách.

Nezanedbatelný ekonomický přínos je i v tom, že jako výchozí surovinu lze recyklovat vratné alkoholy separované v případě, že se jedná o alkoholy vytvářející heterogenní azeotropy, organické fáze oddělené z azeotropu po jeho kondenzaci a použít je při éterifikaci další operace, aniž by bylo nutné je předem rafinovat destilací a rektifikací. (V případě n-butanolu se jedná o organickou fázi obsahující 17 až 25 % hmot. vody).

Technický účinek postupu podle vynálezu se projevuje ve zvýšené ekonomice procesu jako absolutní úspora daná (i po odečtení vícenákladů na spotřebu energie potřebné k oddestilování vody obsažené ve vstupních surovinách) rozdílem ceny v současné době používaného paraformaldehydu, který je surovinou dováženou z oblasti NSZ a cenou tuzemského technického formalinu. (Případná náhrada krystalického akrylamidu v prvním reakčním stupni jeho vodným roztokem má svůj význam při zvýšení hygieny práce - vylučuje možnost rozprachu suroviny a obtížnou manipulaci s papírovými obaly, které je nutno likvidovat spalováním podle zvláštních předpisů.)

Jako vedlejší účinek lze považovat možnost použití vratných alkoholů obsahujících vodu jako surovinu pro éterifikaci, což podstatně snižuje nutnost jejich regenerace na rektifikačních kolonách.

Příklady provedení

Příklad 1

Do reaktoru předložíme 5 200 g = 63,6 molů technického formalinu, 30 g pecičkového NaOH, 4 g fenothiazinu a 2 g p-methoxyfenolu jako inhibitory polymerace a za míchání vsypeme 5 200 g = 60 molů methakrylamidu. Reakční směs vyhřejeme během 1 hodiny na 70 °C.

Pak do reaktoru přidáme 4 450 g = 60 molů n-butanolu a aciditu vsádky upravíme přidávkou kyseliny fosforečné na pH < 4. Následně reakční směs vyhřejeme na 90 °C a za této teploty ji snížením tlaku v reaktoru uvedeme do varu. Za těchto podmínek destilující azeotrop n-butanol - voda odvádíme po kondenzaci v chladiči mimo reaktor. Po oddestilování 2 000 ml azeotropu začneme do reaktoru dávkovat dalších 6 670 g = 90 molů n-butanolu rychlostí 1 600 až 1 700 ml/h, aniž bychom odběr azeotropu přerušili. Teplotu v reaktoru udržujeme regulací vakua v rozmezí 90 až 95 °C.

Po vydávkování veškerého alkoholu pokračujeme v odběru alkoholem obohaceného azeotropu až do vzestupu teploty v reaktoru na 100 °C. V tomto okamžiku vyhřívání reaktoru přerušíme a snížením tlaku na dosažitelné maximum odstraníme poslední zbytky n-butanolu, čímž současně dosáhneme ochlazení éterifikátu.

Výtěžek: 12 000 až 13 000 g éterifikátu prostého dibutylformalu, obsahujícího 62 až 68 % hmot. N-butoxymethylmethakrylamidu, 25 až 30 % n-butanolu, 2 až 3 % methakrylamidu, 1 až 2 % N-methylolmethakrylamidu, 1 až 2 % vody a <1 % hmot. formaldehydu.

Příklad 2

Postup je totožný s příkladem 1, avšak jako vstupní surovina je použit n-butanol obsahující 17 až 25 % hmot. vody, separovaný ve formě organické fáze ze zkondenzovaného azeotropu o celkovém molárním přebytku = 3 vztaženo na nasazený methakrylamid.

Příklad 3

Postup je totožný s příkladem 1, avšak éterifikace je prováděna isobutanolem.

Příklad 4

Jako výchozí suroviny pro éterifikaci byl použit vodný roztok N-methylolmethakrylamidu připravený podle AO 223 435 a n-butanol nebo isobutanol byly použity v molárním přebytku = 3 vztaženo na N-methylolovou sloučeninu.

Příklad 5

Do reaktoru předložíme 9 840 g vodného roztoku N-methylolakrylamidu připraveného podle AO 234 742, který éterifikujeme způsobem popsáním v příkladu 1.

Výtěžek: 13 000 až 14 000 g éterifikátu prostého dibutylformalu, obsahujícího 44 až 48 % hmot. hlavní složky, 35 až 40 % n-butanolu, 3 až 4 % akrylamidu, 2 až 3 % N-methylolakrylamidu, 2 až 3 % vody a <2 % formaldehydu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob éterifikace vodných roztoků N-methylolakrylamidu nebo N-methylolmethakrylamidu alkoholy obsahujícími v molekule 3 až 4 atomy uhlíku, vyznačující se tím, že se ve výchozí surovině přítomná voda odstraňuje společně s vodou vznikající v průběhu éterifikace ve formě azeotropu se zvoleným alkoholem, přičemž se molární poměr používaného alkoholu a výchozího amidu pohybuje v rozmezí 2,5 až 5, s výhodou pak 2,75 až 4 a část tohoto přebytku je do reakce uváděna až v průběhu éterifikace.

2. Způsob éterifikace podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako výchozí surovina pro éterifikaci použije alkohol obsahující rozpuštěnou vodu, případně organická fáze separovaná ze zkondenzovaného azeotropu.