

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

67 677

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.VI.1969 (P 134 261)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.VI.1973

Kl. 12o,21

MKP C07c 57/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Anna Bielecka, Alina Mikołajewicz, Wiesława Buszyńska, Ryszard Złotek, Bronisław Sikora, Gustaw Rodzinka, Mieczysław Ficek

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób wytwarzania wysokoprocentowego kwasu metakrylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokoprocentowego kwasu metakrylowego, nadającego się bezpośrednio do polimeryzacji na polimetakrylan sodu lub do procesów kopolimeryzacji.

Znany sposób wytwarzania kwasu metakrylowego, metodą alkalicznej hydrolizy, polega na traktowaniu metakrylanu metylu 17,5%-owym roztworem wodorotlenku sodowego. Z otrzymanej pochodnej sodowej wyodrębnia się kwas metakrylowy działaniem kwasu solnego. W celu łatwiejszego rozdzielenia warstwy organicznej od wodnej dodaje się chlorku sodowego.

Otrzymana warstwa organiczna zawiera około 74% kwasu metakrylowego, 1,2 do 2,0% chlorku sodowego, 10,1—12,5% alkoholu metylowego i wodę. Warstwa wodna zawiera 2,4—3,8% kwasu metakrylowego, alkohol metylowy i chlorek sodowy. Wadą tego procesu są duże straty kwasu metakrylowego wynoszące 10 do 15%, spowodowane dużą objętością warstwy wodnej oraz niemożliwość bezpośredniego zastosowania 74%-owego kwasu metakrylowego do procesów polimeryzacji.

W celu uzyskania wysokoprocentowego kwasu metakrylowego nadającego się do polimeryzacji, stosowano różne sposoby, jak na przykład: ekstrakcję rozpuszczalnikami takimi jak pentan i izopentan (opis patentowy ZSRR nr 187775 i opis patentowy japoński nr 15524—1968 r.), wysalanie siarczanem amonowym (opis patentowy NRF nr 863050) lub azeotropową rektyfikację (opis pa-

2

tentowy ZSRR nr 159832). Sposoby te są pracochłonne, wymagają stosowania dodatkowych reagentów i obniżają wydajność procesu na skutek powstających strat produktu.

Okazało się, że niedogodności znanych procesów można uniknąć przez zastosowanie sposobu według wynalazku. Stwierdzono mianowicie, że przy obniżeniu wzajemnych rozpuszczalności w układzie kwas metakrylowy — woda — alkohol metylowy, można uzyskać wysokoprocentowy kwas metakrylowy nadający się bezpośrednio do procesów polimeryzacji lub kopolimeryzacji.

Sposób według wynalazku polega na usuwaniu przez destylację z układu reakcyjnego alkoholu metylowego, tworzącego się w procesie hydrolizy alkalicznej metakrylanu metylu i następnie na hydrolizie kwasowej otrzymanej pochodnej do kwasu metakrylowego.

Według tego sposobu, do przygotowanego uprzednio wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, wprowadza się porcjami w podwyższonej temperaturze metakrylan metylu. Całość miesza się aż do zakończenia reakcji hydrolizy. Powstały w tym procesie alkohol metylowy usuwa się z mieszaniny reakcyjnej przez destylację pod obniżonym ciśnieniem.

Po całkowitym oddestylowaniu metanolu, mieszaninę reakcyjną zadaje się stężonym kwasem solnym w celu wyodrębnienia kwasu metakrylowego, a następnie chlorkiem sodowym, wpływa-

jącym na lepsze rozwarstwienie się warstwy organicznej od warstwy wodnej. Warstwa organiczna wytworzona w procesie zawiera 95—99% kwasu metakrylowego i od 0,01 do 0,08% chlorku sodowego. Obniża się również zawartość kwasu metakrylowego w warstwie wodnej, co wpływa na zwiększenie wydajności procesu.

Kwas metakrylowy uzyskany sposobem według wynalazku może być bezpośrednio użyty do polimeryzacji na polimetakrylan sodu lub w procesie kopolimeryzacji.

Poniżej podano przykład I (w którym proces prowadzi się znanym sposobem) i przykład II (w którym proces prowadzi się sposobem według wynalazku) w celach porównawczych.

Przykład I. — Do trójszyjnej kolby okrągłodennej wprowadza się 234 g uprzednio przygotowanego 17,5%-wego roztworu wodorotlenku sodowego i podgrzewa do temperatury 30°C. Następnie wkrapla się powoli 1 mol (100 g) metakrylanu metylu przy uruchomionym mieszadle, utrzymując stale temperaturę 30°C. Po całkowitym wklepieniu metakrylanu metylu zawartość kolby miesza się przez dalsze 30 minut. Do tak otrzymanego roztworu metakrylanu sodu (nie usuwając z układu reakcyjnego utworzonego alkoholu metylowego) wkrapla się przy ciągłym mieszaniu 104 g stężonego 36%-wego kwasu solnego, utrzymując w czasie wkrapiania temperaturę 15°C i z kolei dodaje się 18 g NaCl. Po rozpuszczeniu się soli, mieszadło zatrzymuje się, po czym produkt pozostawia się do rozwarstwienia.

Po rozwarstwieniu uzyskano 105 g warstwy organicznej zawierającej 73,4% kwasu metakrylowego, 1% NaCl, 10,2% alkoholu metylowego i 15,4% wody, oraz dolną warstwę wodną w ilości 350 g zawierającą 2,46% kwasu metakrylowego i 6,0% alkoholu metylowego. Wydajność utworzonego kwasu metakrylowego (biorąc pod uwagę obie warstwy) w stosunku do teoretycznej wynosi 99,4%, a udział kwasu metakrylowego w warstwie organicznej wynosi 89,9%.

Przykład II. — Do trójszyjnej kolby okrągłodennej wprowadza się 234 g uprzednio przygotowanego 17,5%-wego roztworu wodorotlenku sodowego i podgrzewa do temperatury 30°C. Następnie wkrapla się powoli 1 mol (100 g) metakrylanu metylu przy uruchomionym mieszadle, utrzymując stale temperaturę 30°C. Po wklepieniu metakrylanu metylu zawartość kolby miesza się przez dalsze 30 minut.

Powstały w czasie reakcji alkohol metylowy usuwa się z mieszaniny reakcyjnej przez destylację pod ciśnieniem 25 mm Hg.

Po całkowitym usunięciu z układu alkoholu metylowego, wkrapla się przy ciągłym mieszaniu 104 g stężonego 36%-wego kwasu solnego, utrzymując w czasie wkrapiania temperaturę 15°C i z kolei dodaje się 18 g NaCl. Po rozpuszczeniu się soli, mieszadło zatrzymuje się, po czym produkt pozostawia się do rozwarstwienia. Po rozwarstwieniu uzyskano górną warstwę kwasową w ilości 81 g zawierającą 98,85% kwasu metakrylowego i 0,01% NaCl, oraz dolną warstwę wodną w ilości 340 g, zawierającą 1,65% kwasu metakrylowego.

Wydajność utworzonego kwasu metakrylowego (biorąc pod uwagę obie warstwy) w stosunku do teoretycznej wynosi więc 99,6%, natomiast udział kwasu metakrylowego w warstwie organicznej wynosi 93,5%. Otrzymany wysokoprocentowy kwas metakrylowy został zastosowany do polimeryzacji na polimetakrylan sodu z pozytywnym wynikiem.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wysokoprocentowego kwasu metakrylowego, nadającego się bezpośrednio do polimeryzacji na polimetakrylan sodu lub do procesów kopolimeryzacji, przez alkaliczną hydrolizę metakrylanu metylu, następną hydrolizę kwasową otrzymanej pochodnej i wyodrębnienie z mieszaniny poreakcyjnej kwasu metakrylowego, ~~znamienny~~ tym, że po procesie hydrolizy alkalicznej oddestylowuje się z układu reakcyjnego alkohol metylowy, po czym prowadzi się hydrolizę kwasową.