



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253 632

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 13 02 86  
(21) pv 998-86.D

(51) Int. Cl.4

C 07 C 69/54

(40) Zveřejněno 12 03 87

(45) Vydáno 2.5.1989

(75)  
Autor vynálezu

VESELÝ VÁCLAV ing. CSc., HEYBERGER ALEŠ ing. CSc., PRAHA,  
ČERMÁK JAN ing. DrSc., HLÁSNÁ TŘEBÁŇ,  
ŠENKÝŘOVÁ JARMILA ing., PARDUBICE

(54)

Způsob výroby 2-hydroxyetylesteru kyseliny  
methylmetakrylové a zařízení k provádění  
tohoto způsobu

Způsob výroby 2-hydroxyetylesteru kyseliny methylmetakrylové reesterifikací methyl- nebo etylesteru kyseliny methylmetakrylové etylenglykolem za katalytického působení alkoholátů alkalických kovů nebo kvarterních amonných bazí spočívající v tom, že se k reakční směsi přidává azeotropické činidlo, s výhodou alifatické uhlovodíky s 5ti až 8mi uhlíky nebo jejich směsi, které s jedním z reakčních produktů tvoří azeotropickou směs a ta se oddestilovává z reakční nádoby a destilát se jímá v děliči, ve které se dělí na dvě nemísitelné kapalně fáze, přičemž se jedna z fází obsahující převážnou část alkoholu odvádí a druhá fáze se vrací zpět do reaktoru.

253 632

Vynález se týká způsobu výroby 2-hydroxyetylesteru kyseliny metylmetakrylové (HEMA) vzorce



který po následné polymeraci přechází v hydrofilní polymer a dále zařízení k provádění tohoto způsobu.

Uvedený polymer se užívá v lékařské protetice například k výrobě kontaktních čoček, náhrad tělních tkání, ale i k technickým účelům jako je náplň chromatografických kolon a příprava diafragmy.

Jsou známy dva hlavní způsoby výroby 2-hydroxyetylesteru kyseliny metylmetakrylové. Jeden spočívá v syntéze metylmetakrylové kyseliny s etylenoxidem s využitím heterogenní katalýzy chromitých solí. Nevýhodou tohoto postupu je zbytková nezreagovaná kyselina metakrylová.

Jiný způsob přípravy spočívá v reesterifikaci metylmetakrylátu etylenglykolem za přítomnosti homogenního zásadického katalyzátoru. Tento způsob se provádí při teplotách v rozmezí 50 až 70°C, nejčastěji při 60°C. Celá reakční směs je homogenní a tímto postupem se dosahuje asi 28 %ní konverze vztaženo na metylmetakrylát.

Nevýhodou tohoto způsobu je nízká konverze metylmetakrylátu, která snižuje ekonomický efekt a při regeneraci způsobu je nemalé obtíže, protože snadno polymeruje. V neposlední řadě působí negativně na ekologii a pracovní prostředí.

Uvedené nedostatky do značné míry odstraňuje nový způsob výroby využívající výhod azeotropického oddestilování reakč-

ního produktu z reakční směsi. Tento způsob výroby 2-hydroxy-ethylsteru kyseliny metylmetakrylové byl experimentálně ověřen a prokázalo se, že lze tímto postupem zvýšit konverzi metylmetakrylátu na více než 80 %. Důležitým faktorem je pak výběr vhodného azeotropického činidla. Bylo ověřeno, že vhodnými činidly jsou alifatické uhlovodíky s rozmezím bodů varů 50 až 100°C nebo jejich různé směsi např. petroléter.

Princip azeotropického oddestilování spočívá v tom, že přidaná látka tvoří azeotropickou směs s jednou nebo více reakčními komponenty s minimem bodu varu. Tato azeotropická směs se pak odebírá jako destilát z reakčního prostoru. Tímto postupem lze významnou měrou ovlivňovat výtěžek dané rovnovážné reakce ve prospěch žádaného produktu, a to s výhodou, kdy přidaná látka tvoří s jedním z reakčních produktů azeotropickou směs, která je po kondenzaci heterogenní. Jestliže tomu tak není, pak dochází k velkým ztrátám azeotropického činidla.

Bylo prokázáno, že přidáváním alifatických uhlovodíků s pěti až osmi uhlíky s výhodou hexanu nebo heptanu jako azeotropického činidla k reakční směsi lze zvýšit konverzi reakčních produktů.

Zařízení k provádění popsaného způsobu je znázorněno na obrázku a skládá se z duplikátorového kotle 1, opatřeného míchadlem 2 a rektifikační kolonou 3. Pro kondenzaci parního podílu z rektifikační kolony 3 je připojen chladič 4 s děličem 5 destilátu a refluxu, dále s chlazenou děličkou 6. Horní část chlazení děličky 6 je propojena potrubím 7 s duplikátorovým kotlem 1. Spodní část chlazení děličky 6 slouží k odběru alkoholové fáze potrubím 8. Regulace teploty v duplikátorovém kotli 1 se provádí tlakem přiváděným tlakovým potrubím 9 na hlavě rektifikační kolony 3.

Bliže tento způsob a zařízení k přípravě HEMA objasňuje následující příklady, které je ale nijak neomezují.

#### Příklad 1

Do dvoulitrové skleněné trojhrdlé baňky opatřené turbínovým míchadlem se předloží 500 g etylenglykolu, stejné množství metylmetakrylátu, inhibovaného 100 ppm hydrochinonu, katalyzátor (4 N roztok metanolátu sodného) a přidá se 500 ml hexanu. Reakční směs se za stálého míchání uvede k varu. Teplota varu

se řídí vakuem na  $60^{\circ}\text{C}$ . Reaktor je opatřen rektifikační kolonou a chladičem respektive deflegmátorem. Vzniklý kondensát se dělí na zpětný tok a destilát v děliči refluxu. Destilát se vede do chlazené děličky, kde se po ochlazení na teplotu  $15^{\circ}\text{C}$  dělí na dvě kapalně fáze, přičemž horní fáze odchází potrubím zpět do reaktoru a dolní fáze pak obsahuje především metanol jako jeden z reakčních komponent. Doba reakce činí 80 min. a bylo dosaženo 92 %ní konverze metylmetakrylátu při 78 %ní selektivitě na požadovaný produkt - 2-hydroxyetyléster kyseliny metylmetakrylové.

#### Příklad 2

Do stejného zařízení popsaného v příkladě 1, se nadávkuje 500 g metylmetakrylátu a stejné množství etylenglykolu. Reakce je katalyzována tetrametylamonium hydroxidem v množství 0,1 g. K reakční směsi se přidá 300 ml 2,2-dimetylpentanu. Reakční směs se za stálého míchání uvede k varu. Teplota varu byla  $55^{\circ}\text{C}$  a udržovala se odpovídajícím vakuem. Těžká fáze z děličky obsahovala 92 % hm. metanolu, 7,2 % 2,2-dimetylpentanu a 0,8 hm. % metylmetakrylátu. Doba reakce činila 110 min. a bylo dosaženo 95 %ní konverze metylmetakrylátu při selektivitě 80 % na požadovaný produkt - 2-hydroxyetyléster kyseliny metylmetakrylové.

#### Příklad 3

V zařízení popsaném v příkladu 1 se při shodné násadě reakčních komponent provádí reesterifikace za katalýzy glykolátu sodného. Jako azeotropické činidlo byl použit petroléter v množství 400 ml. Reakční směs byla za stálého míchání zahřívána k bodu varu směsi. Teplota varu byla udržována vakuem na hodnotě  $65^{\circ}\text{C}$ . Reesterifikace byla prováděna při refluxním poměru 3 po dobu 60 min. Těžká fáze z děličky obsahovala 84 % hm. metanolu, 15 % hm. petroléteri a 1 % hm. metylmetakrylátu. Bylo dosaženo 89 %ní konverze metylmetakrylátu při 76 % selektivitě reakce na požadovaný produkt - 2-hydroxyetyléster kyseliny metylmetakrylové.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

253 632

1. Způsob výroby 2-hydroxyetylesteru kyseliny metylmetakrylové reesterifikací metyl- nebo etylesteru kyseliny metylmetakrylové etylenglykolem za katalytického působení alkoholátů alkalických kovů nebo kvarterních amonných bazí, vyznačený tím, že se k reakční směsi přidává azeotropické činidlo, s výhodou alifatické uhlovodíky s 5ti až 8mi uhlíky nebo jejich směsi, které s jedním z reakčních produktů tvoří azeotropickou směs, a ta se oddestilovává z reakční nádoby a destilát se jímá v děličce, ve které se dělí na dvě nemísitelné kapalně fáze, přičemž se jedna z fází obsahující převážnou část alkoholu odvádí a druhá fáze se vrací zpět do reaktoru.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se teplota varu reakční směsi v reaktoru řídí tlakem, který se udržuje v hlavě kolony, resp. v kondensátoru.
3. Zařízení k provádění způsobu podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že sestává z duplikátorového kotle (1) opatřeného míchadlem (2) a rektifikační kolonou (3) s chladičem (4) a děličem refluxu (5) a dále z chlazené děličky (6) pro oddělování lehké fáze vracející se potrubím (7) zpět do duplikátorového kotle (1) a těžké fáze (8), která je odebírána.

1 výkres

