



FEDERÁLNÍ  
ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

## 264404

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 C 149/20

(22) Přihlášeno 19 02 87

(21) PV 1098-87.F

(40) Zveřejněno 17 10 88

(45) vydáno 15 11 89

(75)

Autor vynálezu

KONEČNÝ DUŠAN ing., KONEČNÁ VĚRA ing., KLÁTIL MIROSLAV ing.,  
ŠVARC JOSEF ing., TRNĚNÝ JAROMÍR ing., ZÁVODSKÝ PAVEL ing.,  
KRALUPY nad Vltavou, GRMELA VLADIMÍR ing., PRAHA,  
KROUPA JAROSLAV ing. CSc., ROSICE nad Labem, MATOUŠ VLADIMÍR ing.,  
PARDUBICE, SOUČEK IVAN ing., KRALUPY nad Vltavou

(54) Způsob výroby alkylesterů beta-alkylmerkaptopropionové kyseliny

(57) Způsob výroby alkylesterů beta-alkylmerkaptopropionové kyseliny bazicky katalyzovanou adicí merkaptanů na estery kyseliny akrylové, při němž se řízením režimu dávkování katalyzátoru a reakčních složek dosahuje snížení zbytkového obsahu merkaptanu v produkci.

Vynález se týká způsobu výroby alkylesterů beta-alkylmerkaptopropionové kyseliny bazicky katalyzovanou adicí merkaptanů na estery kyseliny akrylové.

Alkylestery beta-alkylmerkaptopropionové kyseliny  $RSCH_2CH_2COOR^-$ , kde R a  $R^-$  jsou alkyly s 1 až 18 uhlíkovými atomy, jsou potenciálně významné zejména jako speciální aditiva do různých organických materiálů resp. jako suroviny pro jejich přípravu (USA 2 416 052, čs. AO č. 256 688). Je známo, že alkylestery beta-alkylmerkaptopropionové kyseliny je možno připravovat bazicky katalyzovanou reakcí merkaptanů s estery kyseliny akrylové za přítomnosti aminů, alkoholátů nebo hydroxidů alkalických kovů (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Technol. Vol. 13, str. 303, 1954). Podle USA 4 231 956 se jako katalyzátor adice merkaptanů na akryláty používá nestíněný cyklický terciární amin, např. 1,4-diazabicyklo(2,2,2)oktan. Podle USA 2 416 052 se k analogické adici merkaptanu na akrylonitril používá jako katalyzátor piperidin, v kinetických studiích analogické reakce merkaptanů s maleátovými estery bylo ke katalýze použito triethylaminu (Tančuk Ja. V., Kornienko A., Žur. Org. Chim. XII, č. 10, str. 2 057 až 62, roč. 1976). Organické dusíkaté báze jsou používány ke katalýze analogických adicí sirovodíku na akryláty nebo akrylonitril též podle USA 3 502 708 a USA 4 052 440.

Nevýhodou použití aminových katalyzátorů adice je silný pokles reakční rychlosti s konverzí a jejich celkově nízká účinnost, která např. v případě triethylaminu vyžaduje pro dosažení průmyslově přijatelných rychlostí adice přítomnost 10 až 100 % katalyzátoru na hmotnost merkaptanu, poměrně nákladné odstranění katalyzátoru a v případě výše účinných aminů jejich obtížná dostupnost. Nevýhodou použití alkoholátů a hydroxidů je jednak obtížná regulace rychlosti adice za jejich přítomnosti, jednak vyšší sklon ke katalýze vedlejších reakcí. Tyto nedostatky známých způsobů odstraňuje nebo zmenšuje způsob výroby alkylesterů beta-alkylmerkaptopropionové kyseliny podle vynálezu.

Podle vynálezu se alkylestery beta-alkylmerkaptopropionové kyseliny  $RSCH_2CH_2CO_2R$ , kde R a  $R^-$  jsou alkyly s 1 až 18 atomy uhlíku, vyrábějí bazicky katalyzovanou adicí merkaptanů na estery kyseliny akrylové tak, že se jedna ze dvou základních reakčních složek, jimiž jsou merkaptan a akrylátový ester, dává kontinuálně nebo po částech k předložené zbývající základní reakční složce v celkovém množství 0,8 až 1,2 mol této složky na mol předložené složky takovou rychlostí, že je v reakční směsi přítomno nejvýše 0,3 mol nezreagované dávkované složky na mol předložené složky a katalyzátor, jímž je hydroxid alkalického kovu nebo tetraalkylamonium nebo alkoholát alkalického kovu v celkovém množství  $10^{-4}$  až  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/mol předložené základní reakční složky se dává nejmeně ve dvou dávkách v takovém poměru, že celkové množství katalyzátoru, dávkované před nebo v průběhu dávkování první poloviny reakční složky, dávkované k předložené složce, je 1 až 80 %, s výhodou 5 až 40 % z množství katalyzátoru, dávkovaného po celou dobu reakce.

Přítomnost nejvýše 0,3 mol nezreagované dávkované složky na mol předložené složky je významným limitujícím faktorem přehřátí reakční směsi při adiabatickém průběhu reakce; při diskontinuálním dávkování druhé hlavní reakční komponenty je obvykle vhodné volit velikost jejich dávek s přihlédnutím k používanému chladicímu systému tak, aby nedocházelo k přehřívání reakční směsi o více než 20 °C. Kontrola přehřátí volbou dávkování katalyzátoru je obecně méně vhodná, mj. proto, že v technických surovinách bývá obsaženo kolísavé stopové množství nečistot kyselého charakteru, které mohou deaktivovat odpovídající část bazického katalyzátoru. Pro kontrolu stupně zreagování jednotlivých přísadků druhé hlavní reakční komponenty je možno často s výhodou využít sledování vývinu reakčního tepla. Při kontinuálním dávkování druhé hlavní reakční komponenty je obecně snazší udržení konstantní teploty reakční i trvale nízkého poměru přidávané a předložené hlavní reakční komponenty, ale i v tomto případě je z bezpečnostního hlediska žádoucí kontrolovat stupeň zreagování přidávané složky. Dávkování katalyzátoru je obvykle výhodné ve formě alkoholického roztoku; přítomnost vody v množstvích přesahujících její obvyklý obsah v hlavních komponentách technické kvality, není účinku vynálezu na závadu, je však žádoucí, aby její celkové množství v reakční směsi nedosáhlo úrovně, která vede k vytvoření samostatné fáze. Optimální rozdělení dávkování katalyzátoru

podle vynálezu ve výše uvedených mezích závisí do jisté míry na čistotě použitých surovin - v případě vyššího obsahu kyselých nečistot v předložené komponentě je výhodné volit dávkování vyššího podílu katalyzátoru v počáteční fázi reakce. Při použití obou hlavních složek s nízkým obsahem kyselých nečistot je z hlediska minimálního obsahu zbytkového merkaptanu v produktu výhodné dávkovat vyšší podíl katalyzátoru v pozdějších stadiích reakce. Dávkování katalyzátoru je možné provádět v průběhu reakce též kontinuálně. Přítomnost inertních rozpouštědel obecně není na závalu, může však v některých případech limitovat rozpustnost vody v systému. Při volbě konkrétní reakční teploty je vhodné zajistit, aby viskozita reakční směsi umožňovala dostatečně rychlý obvod reakčního tepla a aby nedocházelo ke vzrůstu tlaku nad možnosti daného zařízení. Nejčastěji těmto podmínkám vyhovují teploty - 20 až 120 °C. Poměr hlavních reakčních složek je z hlediska nároků na dočištění produktu obvykle výhodné volit co nejbližší stechiometrickému.

Výhodou postupu podle vynálezu je zejména vysoká reakční rychlost, nízké náklady na katalyzátor, nízká spotřeba vedlejších surovin a nízký obsah zbytkového merkaptanu v produktu, který pro některé aplikace může být použit bez dalšího dočištění nebo po málo nákladném dočištění (např. po extrakci vodou). Postup je zvláště vhodný pro výrobu solí kyselin, které se získají alkalickou hydrolyzou esterové skupiny aduktu merkaptanu a akrylátu.

#### P ř í k l a d 1 (srovnávací)

Příprava ethylesteru kyseliny beta-terc.dodecylmerkaptopropionové.

Do litrové trojhrdlé baňky s míchadlem, teploměrem a dávkovací nálevkou bylo předloženo 251 g ethylakrylátu (2,507 mol), stabilizovaného 20 ppm hydrochinonmonomethyléteri a 50,6 g terc. dodecylmerkaptanu (0,25 mol). Násada byla vytemperována na 25 °C a do reakční směsi bylo za intenzivního míchání dávkováno 60 ml roztoku katalyzátoru, připraveného rozpouštěním 10 g KOH v 10 ml vody a doplněním metanolem na objem 1 litru (dávkované množství odpovídalo  $4,3 \cdot 10^{-3}$  g E KOH/mol ethylakrylátu). Během prvních 30 s po přidávku katalyzátoru vzrostla teplota reakční směsi na 40 °C. Po jejím opětovném zchlazení na 25 °C, kterého bylo dosaženo po 150 s od dávkování katalyzátoru, bylo do reakční směsi dávkováno dalších 50,6 g terc.dodecylmerkaptanu. Po této druhé dávce vystoupila teplota na 38,7 °C. Další přídatky 50,6 g terc.dodecylmerkaptanu byly dávkovány vždy po odvedení reakčního tepla po 8, 11, 15, 18, 23, 26, 30 a 33 min. od dávkování katalyzátoru. Celkové dávkované množství terc.-dodecylmerkaptanu bylo 506 g, tj. 2,50 mol. Po ukončení dávkování byla násada udržována při 25 °C do dosažení celkové reakční doby od dávkování katalyzátoru 2 hodiny. Po ukončení reakce bylo ve výsledné reakční směsi argentometrickou titrací nalezeno 38,4 g, tj. 7,6 % z dávkovaného množství, nezreagovaného terc.dodecylmerkaptanu. Tento příklad, který neodpovídá postupu podle vynálezu, dokládá mj. rychlost vývinu reakčního tepla.

#### P ř í k l a d 2

Příprava ethylesteru kyseliny beta-terc.dodecylmerkaptopropionové byla provedena shodně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že roztok katalyzátoru byl dávkován ve dvou oddělených částech. Prvních 40 ml (67 %) bylo dávkováno do výchozí reakční směsi stejně jako v příkladu 1, druhá dávka 20 ml (33 %) byla do reakční směsi dávkována po přidání poloviny z celkového množství terc.dodecylmerkaptanu. Po ukončení reakce bylo ve výsledné reakční směsi nalezeno 21,8 g, tj. 4,3 % z dávkovaného množství, nezreagovaného terc.dodecylmerkaptanu. V průběhu reakce bylo před jednotlivými přídatkami sledováno zreagování předchozích dávek terc.dodecylmerkaptanu. Množství přítomného nezreagovaného merkaptanu nepřekročilo po celou dobu reakce 0,2 mol/mol předloženého ethylakrylátu. Tento příklad dokládá, že postupem podle vynálezu bylo dosaženo významného snížení obsahu nezreagovaného terc.dodecylmerkaptanu v reakční směsi při zachování reakční doby i celkového množství katalyzátoru.

## P ř í k l a d 3

Syntéza ethylesteru kyseliny beta-terc.dodecylmerkaptopropionové byla provedena stejně, jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že bylo použito pouze 30 ml roztoku katalyzátoru ( $2,1 \cdot 10^{-3}$  g E KOH/mol akrylátu), z nichž bylo 5 ml ( $3,6 \cdot 10^{-4}$  g E/mol akrylátu) dávkováno do výchozí reakční směsi, dalších 5 ml bylo dávkováno po přidavku 50, 70, 90 % z celkového množství merkaptanu a zbývajících 10 ml roztoku katalyzátoru bylo dávkováno po přidavku celého množství merkaptanu. V průběhu reakce bylo refraktometricky sledováno zreagování jednotlivých přídavek merkaptanu. Množství nezreagovaného terc.dodecylmerkaptanu v reakční směsi nepřesáhlo 0,2 mol/ml předloženého etylakrylátu. Po ukončení reakce bylo v reakční směsi nalezeno 14,2 g, tj. 2,8 % z dávkovaného množství terc.dodecylmerkaptanu. Tento příklad dokládá, že úpravou režimu dávkování katalyzátoru podle vynálezu je dosahováno snížení obsahu nezreagovaného merkaptanu v reakční směsi i při snížení celkového množství dávkovaného katalyzátoru.

## P ř í k l a d 4 (srovnávací)

Syntéza 2-ethylhexylesteru kyseliny beta-n-butylmerkaptopropionové.

Do skleněného autoklávu s temperačním pláštěm bylo předloženo 225,5 g (2,50 mol) n-butylmerkaptanu a 100 ml metanolickeho roztoku methylátu sodného o koncentraci 0,25 g E/l. Směs byla vytemperována na  $-10$  °C a v průběhu 60 minut do ní bylo rychlostí 7,71 g/min přičerpáno 462,5 2-ethylhexylakrylátu. Teplota reakční směsi byla udržována v rozmezí  $-10$  až  $-8$  °C. Po ukončení dávkování akrylátu byla směs udržována další 2 h při  $-10$  °C. Po uplynutí této doby byl v reakční směsi stanoven obsah n-butylmerkaptanu 4,7 g, tj. 2,1 % z jedno dávkovaného množství. Tento příklad neodpovídá postupu podle vynálezu a je uveden jako srovnávací. Relativně nízký obsah merkaptanu souvisí s vyšší reaktivitou lineárních derivátů oproti terciárním.

## P ř í k l a d 5

Syntéza 2-ethylhexylesteru kyseliny n-butylmerkaptopropionové byla provedena obdobně jako v příkladu 4 s tím rozdílem, že k předloženému merkaptanu bylo před zahájením dávkování akrylátu přidáno pouze 10 ml roztoku metylátu sodného, což odpovídá  $10^{-3}$  mol  $\text{CH}_3\text{ONa}$  na mol předloženého merkaptanu a další dvě 10 ml dávky roztoku katalyzátoru byly přidány po nadávkování poloviny a celého množství akrylátu. Výsledný obsah nezreagovaného butylmerkaptanu v reakční směsi po ukončení reakce byl nalezen 1,8 g, tj. 0,8 % z jeho dávkovaného množství. V průběhu reakce byl refraktometricky sledován obsah nezreagovaného 2-ethylhexylakrylátu v reakční směsi; nalezené hodnoty nepřekročily hodnotu 0,2 mol akrylátu/mol předloženého merkaptanu. Tento příklad dokládá, že příznivý účinek postupu podle vynálezu na snížení obsahu nezreagovaného merkaptanu nastává i v případě záměny předložené a přidávané hlavní reakční složky a při kontinuálním dávkování druhé hlavní reakční složky.

## P ř í k l a d 6

Příklady č. 4 a 5 byly reprodukovány s tím rozdílem, že místo metanolickeho roztoku methylátu sodného byl použit ethanolickeý roztok tetraethylamonium hydroxidu o stejné normalitě, reakční teplota byla  $50$  °C a celkové množství akrylátu bylo zvýšeno o 2 %. Nalezené obsahy nezreagovaného merkaptanu byly v tomto případě 3,2 a 1,1 % z původně dávkovaného množství, což dokládá příznivý účinek postupu podle vynálezu na snížení obsahu nezreagovaného merkaptanu i v případě použití přebytku druhé hlavní reakční složky, tj. akrylátu.

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby alkylesterů beta-alkylmerkaptopropionové kyseliny  $RSCH_2CH_2COOR^-$ , kde R a R' jsou alkyly s 1 až 18 atomy uhlíku, bazicky katalyzovanou adicí merkaptanů na estery kyseliny akrylové, vyznačený tím, že se jedna ze dvou základních reakčních složek, jimiž jsou merkaptan a akrylátový ester, dává kontinuálně nebo po částech k předložené zbývající základní reakční složce v celkovém množství 0,8 až 1,2 mol této složky na mol předložené složky takovou rychlostí, že je v reakční směsi přítomno nejvýše 0,3 mol nezreagované dávkované složky na mol předložené složky a katalyzátor, jímž je hydroxid alkalického kovu nebo teraalkylamonia nebo alkoholát alkalického kovu v celkovém množství  $10^{-4}$  až  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/mol předložené základní reakční složky, se dává nejmeně ve dvou dávkách v takovém poměru, že celkové množství katalyzátoru, dávkované před nebo v průběhu dávkování první poloviny reakční složky, dávkované k předložené složce, je 1 až 80 %, s výhodou 5 až 40 % z množství katalyzátoru, dávkovaného po celou dobu reakce.