



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

254236
(11) (B1)

(22) Prihlášené 18 04 86
(21) (PV 2848-86.U)

(40) Zverejnené 14 05 87

(45) Vydané 15 11 88

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 69/54
C 07 C 57/04

(75)

Autor vynálezu

ČUČIAKOVÁ ALŽBETA ing., GREČNÁR MILAN ing.,
KALÁB VLADIMÍR ing. CSc., CHOVANEC FRANTIŠEK ing.,
ČUČIAK JOZEF, SKAČANIOVÁ ZUZANA, ŽILINA

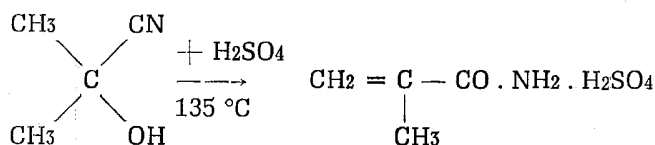
(54) Spôsob inhibovania polymerizácie metylmetakrylátu v priebehu jeho syntézy

1

2

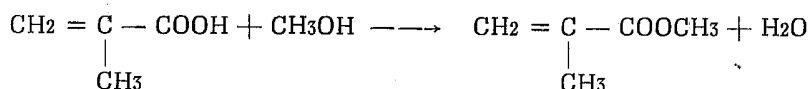
Riešenie sa týka inhibovania polymerizácie metylmetakrylátu (MMA) pri jeho syntéze z acetonkyanhydrínu a kyseliny šťrovej a následnej esterifikácii metanolom. Ako inhibítora sa využíva nájdeneho synergického účinku zmesi 0,005 až 0,5 % hmot. fenotiazínu a jednej zložky zo súboru látok N-izopropyl-N'-difenyl-p-fenylenediamínu, 4-aminodifenylamínu, alebo destilačných zvyškov získaných z destilácie 4-aminodifenylamínu v hmot. pomere 1 : 0,5 až 1 : 2, s výhodou 1 : 1. Účinok sa prejaví v znížení cudzích organických nečistôt v surovom MMA ako aj v odpadových síranových lúhoch a finálnom sírane amónnom.

Predmetom vynálezu je spôsob inhibovania polymerizácie reakčnej zmesi pri syntéze metylmetakrylátu z acetónu, kyseliny sírovej a metanolu.



(1)

z ktorého sa v ďalšom stupni hydrolyzou vo vodnom prostredí tvorí prechodne kyselina metakrylová a následnou esterifikáciou me-



(2)

Látky, ktoré vznikajú v oboch stupňoch sú náchylné k polymerizácii a je preto nutné túto polymerizáciu inhibovať. V praxi sa používajú ako inhibítory najrôznejšie anorganické a organické látky, alebo ich kombinácie. Sem patria z anorganických napr. Cu soli, soli Cr_2O_7^- alebo MnO_4^- , používané prevažne k inhibícii v amidácii.

Z organických inhibítorov sú to:

pyrokatechin,
hydrochinon,
fenotiazín,
tanín,
destilačné zbytky z výroby fenolu,
fulven,
metylénová modrá,
tiomočovina,
N,N-dinaftyl-p-fenyléndiamín,
 β -naftol,
fenylhydrazín,
o-amínofenol a pod.

Používajú sa väčšinou v množstve, ktoré sa nepriaznivo prejaví buď tým, že znečisťujú výsledný produkt pri jeho izolácii destiláciou (napr. fenotiazín), buď ostávajú v odpadových síranových lúhoch. Z týchto lúhov získaný kryštál síranu amónneho je znečistený týmito inhibítormi. Navyše sa

Pri syntéze metylmetakrylátu z acetónkyanhydrínu a kyseliny sírovej prebieha v prvom stupni dehydratáciou kyselinou sírovou tvorba amidu kyseliny sírovej podľa rovnice (1)

tanolom vzniká metylmetakrylát podľa rovnice (2)

nimi zanášajú kryštalizačné aparáty, zvlášť trúbky odpariek.

Postupom podľa vynálezu sa inhibícia polymerizácie reakčnej zmesi pri výrobe metylmetakrylátu z acetónkyanhydrínu za prítomnosti kyseliny sírovej a následnej esterifikácie metanolom prevádza tak, že sa do amidácie acetónkyanhydrínu kyselinou sírovou a/alebo do esterifikácie amidačnej zmesi metanolom pridáva na vstupujúci acetónkyanhydrín 0,005 až 0,5 % hmot. inhibítora, ktorý je zmesou fenotiazínu a jednej zložky zo súboru látok N-izopropyl-N'-difenyl-p-fenyléndiamínu alebo destilačných zbytkov získaných z destilácie 4-amíno-difenylamínu v hmot. pomere 1:0,5 až 1:2, s výhodou 1:1.

Proti známym spôsobom inhibovania reakčnej zmesi, vyznačuje sa postup podľa vynálezu vyšším, synergickým účinkom v porovnaní s pridávaním samotného fenotiazínu, či niektorej z popísaného súboru látok na báze 4-amíno-difenylamínu.

Vplyv inhibície sa pozná vedľa zvýšenia výťažku metylmetakrylátu aj na kvalite odpadových síranových lúhov a z nich neutralizáciou amoniakom pripraveného kryštalického síranu amónneho.

Účinok jednotlivých inhibítorov je vidno z nasledujúcej tabuľky.

Tabuľka 1

	fenotiazín	destilačný zbytok 4-amínodifenyl- amínu	zmes fenotiazínu a destilačného zbytku z 4-amino-difenyl- amínu 1 : 1
1. Obsah organických nečistôt v surovom MMA hmot. %	5,63	4,31	3,31
2. Obsah organických nečistôt v síranových lúhoch hmot. %	9,51	7,87	6,41
3. Obsah pevných polymérov v síranových lúhoch hmot. %	0,314	0,187	0,148
4. Obsah organických nečistôt v kryštal. sírane amónnom hmot. %	3,16	2,43	2,26

Príklad 1

Do amidačnej zmesi kontinuálne pripravovanej z 95 hmot. dielov acetónkyanhydrínu a 165 hmot. dielov kyseliny sírovej sa pri 80 °C pridáva 0,05 hmot. dielov zmesi fenotiazínu a destilačných zbytkov z destilácie 4-amino-difenylamínu v hmot. pomere 1 : 1,5. Reakčná zmes sa vyhreje na 135 °C sa zadržou 30 min. a v ďalšom stupni esterifikuje s 60 hmot. dielov metanolu. Získa sa 100 hmot. dielov surového metylmetakrylátu s obsahom 3,4 hmot. % organických nečistôt.

Pri rovnakom postupe iba s fenotiazínom

je obsah organických nečistôt v surovom esteru 5,5 % hmot.

Príklad 2

Amidačná zmes sa pripraví zo 490 hmot. dielov acetónkyanhydrínu a 442 hmot. dielov kyseliny sírovej. Po reakcii pri 135 °C s 30 min. zadržou sa prevedie esterifikácia s 30 hmot. dielov metanolu a 320 hmot. dielov vody. Do esterifikácie sa pridáva ako inhibítor na násadu acetónkyanhydrínu 0,025 hmot. % fenotiazínu a 0,025 hmot. % N-izopropyl-N'-difenyl-p-fenylén-diamínu ako roztok v surovom esteru. Získa sa 500 hmot. dielov surového esteru s obsahom 3,5 hmot. % organických nečistôt.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob inhibovania polymerizácie metylmetakrylátu v priebehu jeho syntézy z acetónkyanhydrínu za prítomnosti kyseliny sírovej a následnej esterifikácie metanolom, vyznačený tým, že sa do amidácie acetónkyanhydrínu a/alebo do esterifikácie amidačnej zmesi metanolom pridáva na vstupujúci acetónkyanhydrín 0,005 až 0,5 %

hmot. inhibítora, ktorý je zmesou fenotiazínu a jednej zložky zo súboru látok N-izopropyl-N'-difenyl-p-fenyléndiamínu, 4-amino-difenylamínu, alebo destilačných zbytkov získaných z destilácie 4-amínodifenylamínu v hmot. pomere 1 : 0,5 až 1 : 2, s výhodou 1 : 1.