

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMANIA



(11) Nr. brevet: **109192 B1**
(51) Int.Cl.⁵ C 07 C 67/08;
C 07 C 69/653

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **145222**

(22) Data de depozit: **30.05.90**

(30) Prioritate: -

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.94 BOPI nr. 12/94

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 77817; DE 2317226

(71) Solicitant: Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice, Mediaș, județul Sibiu, RO

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Becuș Carmen Liana, RO

(54) **Procedeu de obținere a metacrilatului de lauril**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de obținere a metacrilatului de lauril, care constă în esterificarea directă a acidului metacrilic cu alcool

lauril, în stare de topitură, în cataliză acidă și în prezența unui inhibitor de polimerizare.

Revendicări: 9

RO 109192 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a metacrilatului de lauril, prin esterificare directă a acidului metacrilic cu alcool lauril, în stare de topitură, în cataliză acidă, în prezența unui inhibitor de polimerizare și fără îndepărtarea apei de reacție din sistem.

Este cunoscut că metacrilatul de lauril se obține prin procedeul transesterificării din metacrilat de metil și alcool lauric, în cataliză acidă sau prin procedeul esterificării directe din acid metacrilic și alcool laurilic, utilizându-se, în ambele procedee, un solvent pentru alcoolul laurilic. În cazul esterificării directe, acest solvent îndeplinește și rolul de îndepărtare a apei de reacție, din sistem, prin distilare azeotropă.

În aceste procedee, îndepărtarea catalizatorului din produsul brut, de sinteză, are loc prin extracții cu apă, la cald, prin neutralizări cu soluții alcaline, la cald, sau filtrări urmate de decantări.

În final, au loc operațiile de distilare, prin care se îndepărtează, mai întâi, metacrilatul de metil, utilizat în exces la transesterificare, se recuperează solventul utilizat și final, distilează metacrilatul de lauril.

Industrial, se obține metacrilatul de lauril, pornind de la acetoncianhidrină și acid sulfuric, trecând prin faza de sulfatare și amidare. Apoi, prin tratare cu apă și alcool laurilic, au loc reacțiile de hidroliză și esterificare. Separarea metacrilatului de lauril, din produsul brut, are loc prin operații de decantare, extracție cu solvent, distilare.

Toate aceste procedee, menționate, prezintă o serie de dezavantaje, prin faptul că necesită un număr mare de faze tehnologice, în cadrul cărora, fazele de separare, prin extracție, neutralizare, filtrare, complică tehnologia și produc pierderi de produs util, scăzând randamentele și măbind prețul de cost.

Un alt dezavantaj îl reprezintă utilizarea solventului în sinteză, fapt ce complică tehnologia, prin faze suplimentare de îndepărtare a acestuia, contribuind, de asemenea, la mărirea costurilor de fabricație.

În cazul procedeelelor prin transesterificare, se utilizează un exces mare de metacrilat de metil, ceea ce implică recuperarea ulterioară a sa, prin operații suplimentare, creând dificultăți la separare,

legate de ușurința sa de polimerizare.

Scopul prezentei invenții este de a obține un metacrilat de lauril, utilizabil în diferite compoziții acrilice, în industria de lacuri-vopsele, cosmetice și uleiuri minerale aditivate.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în prezentarea unei tehnologii simple și eficiente, de obținere a metacrilatului de lauril.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele anterior menționate, prin aceea că, pentru sinteza metacrilatului de lauril, se utilizează procedeul esterificării directe a acidului metacrilic cu alcool laurilic, în stare topită, în cataliză acidă, fără folosirea unui solvent și fără a îndepărta apa de reacție, din sistem.

Se folosesc rapoarte molare acid metacrilic/alcool lauric de 1/1,2 -1,3/1; catalizatori de tipul acid sulfuric, *p*-toluen-sulfonic, benzen în concentrație de 2...9% față de amestecul de reactanți; inhibitori de polimerizare de tipul hidrochinonei, eterul metilic al hidrochinonei, ca atare sau în amestec cu fosfat trisodic, 2-4 dimetil-6-terțbutilfenol, în concentrații de 0,05...0,5% în amestecul de reacție; temperaturi de reacție de 115...140°C; timpi de reacție în intervalul 4...9 h.

Ca materie primă, se poate utiliza alcoolul lauric sau amestecul lui cu alți alcooli grași.

Sinteza se realizează sub reflux total, fără îndepărtarea apei de reacție, din sistem.

Produsul brut, de sinteză, se separă în două straturi: stratul superior organic - care rezultă în proporție de 92...95%, conține metacrilatul de lauril, alcool lauric nereacționat, acid metacrilic nereacționat și inhibitorul - și stratul inferior apos, care rezultă în proporție de 5...8%, conține apa rezultată în reacție, catalizatorul acid și urme de acid metacrilic.

Separarea celor două straturi este netă și vizibilă. Stratul inferior apos constituie apă reziduală, iar stratul superior organic este supus operației de distilare la vid (la o presiune remanentă de 1...5 mm col. Hg), rezultând un produs finit, de concentrație ridicată.

Procedeul conform invenției prezintă

următoarele avantaje:

- se înlătură utilizarea unui solvent pentru alcool, prin faptul că esterificarea se desfășoară la temperaturi superioare, la care alcoolul lauric poate fi utilizat în stare de topitură;

- întrucât sinteza se desfășoară sub refluxare totală, îndepărtarea apei de reacție și a catalizatorului are loc, printr-o simplă decantare a produsului brut de sinteză, rezultând stratul inferior, apos, care conține apa de reacție și tot catalizatorul, evitându-se faze suplimentare de separare și simplificând astfel mult tehnologia;

- se realizează conversii ale materiilor prime și randamente de esterificare la valori ridicate (peste 95%);

- procedeul poate fi aplicat și la esterificarea unui amestec de alcool lauric cu alți alcooli grași din seria C_{10} - C_{16} ;

- produsul brut de sinteză, obținut, respectiv stratul organic după decantare având un conținut ridicat de metacrilat de lauril (87...92%) se pretează la o separare simplă și eficientă, prin distilare la vid;

- procedeul, în ansamblu, prezintă o tehnologie simplă cu număr redus de faze, permițând obținerea unui produs finit, de concentrație ridicată (96...98%).

În continuare, se dau câteva exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1. Într-un reactor de sticlă, prevăzut cu agitator, termometru și condensator de reflux total, se introduc 94,6 g acid metacrilic de concentrație 95%, 186 g alcool lauric de concentrație 95% (raport molar acid metacrilic/alcool lauric = 1,1/1) și 1,12 g hidrochinonă. Amestecul este încălzit până la topirea lui, după care se introduc 11,4 g acid sulfuric de concentrație 94%. Reacția are loc sub refluxare totală, temperatura fiind menținută la 120...122°C, timp de 6 h.

Produsul este apoi răcit și se separă într-o pâlnie de separare. Rezultă 265 g strat organic (reprezentând 94,8% din produsul brut de sinteză), care conține 90% metacrilat de lauril, și 15 g strat inferior apos (reprezentând 5,2% din produsul brut).

Randamentul în metacrilat de lauril este de 98,7%.

Stratul organic, separat, este supus distilării la vid, la o presiune remanentă de

1...5 mm col. Hg, dând un produs finit de 96,8%.

Exemplul 2. Într-un reactor de sticlă, prevăzut cu agitator, termometru și condensator de reflux total, se introduc 223 g alcool lauric de concentrație 95%, 100 g acid metacrilic de concentrație 98% (raport molar acid/alcool = 1:1), 0,34 g hidrochinonă și 0,34 g fosfat trisodic. Se încălzește amestecul până la topirea alcoolului lauric, apoi se adaugă 19,3 g acid p-toluensulfonic. Se ridică temperatura la 130°C și se menține la această valoare, timp de 8 h, după care produsul este răcit.

Rezultă 323 g produs brut, de sinteză, din care, după decantare, se obțin: 297 g strat organic și 26 g strat apos.

Stratul organic conține 92,76% metacrilat de lauril. Conversia acidului metacrilic este de 95,8%.

Stratul organic este supus distilării în vid, la o presiune remanentă de 1...5 mm Hg, rezultând un produs finit de 97,53%.

Exemplul 3. Într-un reactor de sticlă, prevăzut cu agitator, termometru și condensator de reflux total, se introduc 186 g alcool lauric de concentrație 95%, 77,4 g acid metacrilic de concentrație 95% (corespunzând unui raport molar acid/alcool = 1/1,1) și 1,06 g hidrochinonă.

Amestecul este încălzit până la topire, după care se introduc 10,1 g acid sulfuric de concentrație 94%. Se ridică temperatura la 120°C și se menține la această valoare timp de 5 h, după care produsul este răcit.

Se obțin 264 g produs brut, de sinteză, din care 251 g reprezintă stratul organic în proporție de 95% și 13 g stratul apos în proporție de 5%. Conversia acidului metacrilic este de 95,4%.

Stratul organic conține 88,2% metacrilat de lauril și este supus distilării la vid, la o presiune remanentă de 1...5 mm Hg, obținând, final, un metacrilat de lauril de concentrație 96,07%.

Exemplul 4. Într-un reactor din sticlă, prevăzut cu agitator, termometru și condensator de reflux total, se introduc 372 g alcool lauric de concentrație 90%, 221 g acid metacrilic de concentrație 99% (raport molar acid/alcool = 1,3/1) și 1,8 g 2,4-dimetil-6-terțbutilfenol. Amestecul este încălzit până la

topire, după care se adaugă 23,26 g acid sulfuric de concentrație 94% și se ridică temperatura până la 120°C. Amestecul este menținut timp de 7 h, la 120°C, după care este răcit, rezultând 468 g produs brut de sinteză.

Din produsul brut, după decantare, se obțin 432 g strat organic (reprezentând 93,64%) și 36 g strat apos (reprezentând 6,36%).

Stratul organic conține 89,9% metacrilat de lauril. Conversia alcoolului lauric este de 95,71%, iar randamentul în metacrilat de lauril este de 95,71%.

Stratul organic este supus distilării în vid, la o presiune remanentă de 1...5 mm Hg, rezultând un produs finit de 98%.

Exemplul 5. Intr-un reactor din sticlă, prevăzut cu agitator, termometru și condensator de reflux total, se introduc 372 g dintr-un amestec de alcooli având în compoziție 49,8% alcool lauric alături de alcool gras superior C₁₄ (47%), 221 g acid metacrilic de concentrație 99% și 2,4 g eterul metilic al hidrochinonei. Amestecul este încălzit până la topire, după care se introduc 23,3 g acid sulfuric de concentrație 94%.

Amestecul este încălzit la 125°C și se menține 7 h la această temperatură, după care este răcit.

Rezultă 102 g produs brut de sinteză, din care 555 g strat organic și 47 g strat apos.

Stratul organic are, drept component principal, metacrilat de lauril (66,3%), alături de metacrilatul superior (22,4%).

Conversia totală a alcoolilor este de 98,02%. Stratul organic este supus distilării fracționate la vid la o presiune remanentă de 1-5 mm Hg, rezultând un produs finit a cărui concentrație este 96,2%.

În unele domenii de utilizare, cum este obținerea uleiurilor minerale aditivate, nu se solicită un metacrilat de lauril de concentrație avansată, ci se poate obține un amestec de metacrilat de lauril cu metacriilați din seria alcoolilor C₁₀-C₁₆.

În acest caz stratul organic este supus distilării simple la vid la presiune remanentă 1-5 mm Hg, rezultând ca produs finit un amestec de metacriilați de concentrație totală 98,1%

(din care metacrilat de lauril reprezintă 72...73%).

Revendicări

1. Procedeu de obținere a metacrilatului de lauril, prin esterificarea acidului metacrilic cu alcool lauric, **caracterizat prin aceea că** sinteza are loc prin esterificarea directă a acidului metacrilic cu alcool lauric, aflat în stare de topitură, în cataliză acidă și sub refluxare totală, fără îndepărtarea apei rezultate în reacție.

2. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** îndepărtarea catalizatorului se face prin separarea din produsul brut, de sinteză a stratului inferior apos, ce conține solvit catalizatorului în apa rezultată din reacție.

3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** se folosesc rapoarte molare acid metacrilic/alcool lauric de 1/1,2:1,3/1.

4. Procedeu conform revendicărilor 1...3, **caracterizat prin aceea că** se folosesc catalizatori de tipul acidului sulfuric, *p*-toluensulfonic, benzen sulfonic de preferință acidul sulfuric în concentrație de 2...9% față de amestecul de reactanți.

5. Procedeu conform revendicărilor 1...4, **caracterizat prin aceea că** se folosesc temperaturi de reacție de 115...140°C.

6. Procedeu conform revendicărilor 1...5, **caracterizat prin aceea că** se folosesc, ca inhibitori, hidrochinona, eterul metilic al hidrochinonei, ca atare sau în amestec cu fosfat trisodic, 2-4-dimetil-6-terțbutil-fenol, în concentrație de 0,05...0,5% în amestecul de reacție.

7. Procedeu conform revendicărilor 1...6, **caracterizat prin aceea că** se folosesc timpi de reacție de 4...9 h.

8. Procedeu conform revendicărilor 1...7, **caracterizat prin aceea că** se poate esterifica nu numai alcoolul lauric, dar și amestecul acestuia, cu alți alcooli grași.

9. Procedeu conform revendicărilor 1...8, **caracterizat prin aceea că** din produsul brut de sinteză se separă, prin decantare, stratul superior organic, care este apoi distilat în vid, în vederea obținerii produsului finit.

Președintele comisiei de examinare: chim. Novac Maria

Examinator: Cernat Daniela

Grupa 12

Preț lei

