



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253 633

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13. 02. 86
(21) PV 999-86.F

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 69/54

(40) Zveřejněno 12. 03. 87
(45) Vydáno 2.5.1989

(75)

Autor vynálezu

HEYBERGER ALEŠ ing. CSc., VESELÝ VÁCLAV ing. CSc.,
PROCHÁZKA JAROSLAV ing. doc. CSc., PRAHA,
ČERMÁK JAN ing. DrSc., HLÁSNÁ TŘEBÁŇ,
HAVLÍN VLADIMÍR ing. CSc., ROZTOKY U PRAHY

(54)

Způsob kontinuální rafinace 2-hydroxyetylesteru
kyseliny metakrylové

Způsob kontinuální rafinace 2-hydroxyetylesteru kyseliny metakrylové z reakční směsi připravené reesterifikací metyl- nebo etylesterů kyseliny metakrylové etylenglykolem za katalytického působení alkoholátů alkalických kovů, zejména metylátů nebo glykolátů sodného, popřípadě kvarterních amoniových bazí, spočívá v tom, že se vodou zředěná reakční směs podrobí protiproudé kontinuální extrakci organickým rozpouštědlem typu alkanů s teplotou bodu varu 40 až 120 °C, nejlépe hexanem nebo heptanem za působení vibračního pohybu, přičemž se zředěná reakční směs rozptyluje v kapky do uvedeného alkanového rozpouštědla.

253 633

Vynález se týká způsobu kontinuální rafinace 2-hydroxyetyl-
esteru kyseliny metakrylové vzorce I



z reakční směsi. Sloučenina I je základní monomer, který se polymerací převádí v hydrofilní polymery, používané v oblasti léčebné protetiky, např. jako náhrada tělních orgánů, při výrobě kontaktních čoček apod. a též k některým průmyslovým účelům, např. ke zpevňování granulovaných sorbentů, jako náplň chromatografických kolon apod.

V průmyslovém měřítku se látka vzorce I vyrábí především dvěma způsoby:

a) Z kyseliny metakrylové, která se kondenzuje s etylenoxidem za katalytického působení kysličníků kovů, např. mědi, chromu nebo zinku. Tímto způsobem vyráběný 2-hydroxyetyl-ester obsahuje nezreagovanou výchozí kyselinu metylmetakrylovou, nežádoucí diglykolmetakrylát a další vedlejší reakční produkty v poměrně vysokém množství a je nutné jej pečlivě rafinovat, zejména při použití pro léčebnou protetiku.

b) Reesterifikací metylesteru kyseliny metakrylové etylenglykolem za katalytického působení alkoholátů alkalic-
kých kovů, nejlépe metylátu sodného, glykolátu sodného nebo kvarterních amoniových bazí. Produkt, který se tímto způsobem získává, obsahuje vždy látku vznikající dvojnásobnou reesterifikací etylenglykolu metylesterem kyseliny metakrylové (dále diester) vzorce II



který vzniká v množství až 7 hm. %, dále obsahuje nezreagovaný metylmetakrylát a glykol a konečně i metanol. Z monomeru vzorce I, který obsahuje zejména diester vzorce II v množství nad 1 hm. % nelze vůbec vyrábět některé druhy kontaktních čoček, protože polymer nevyhovuje po mechanické stránce zejména při jeho obrábění. Výhodou tohoto způsobu přípravy je, že reakční směs nikdy neobsahuje nezreagovanou kyselinu metylmetakrylovou. Řadou pokusů bylo prokázáno, že diester vzorce II nelze odstranit frakční destilací ani úpravou reakčních podmínek uvedené reesterifikace.

Jediný známý rafinační postup je založen na kapalinové extrakci popsané v popise vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 241810. Extrakce se provádí dosud opakovaným rozptýlením reakční směsi, která je zředěna vodou v poměru 2:1 do organické fáze, kterou tvoří např. petroléter nebo alkany. Extrakce se provádí pomocí rotačního pohybu a následujícím usazením kapalných fází.

Nyní bylo zjištěno, že nejlépe se dávkuje vždy 3krát vodný rafinát k organickému rozpustidlu v poměru 1:4. Tímto způsobem je vyextrahován nezreagovaný metylester kyseliny metylmetakrylové a diester vzorce II, zatímco 2-hydroxyetyler vzorce I zůstává ve vodné fázi, ke které se přidá chlorid sodný v hmotnostním poměru 1:1, vztaženo na ester. Poté se provádí extrakce esteru kyseliny metakrylové opět 3krát opakovaným rozptylováním vodné fáze do éteru v hmotnostním poměru 4:1. Při opakovaném rozptylování a usazování se v obou případech používá vždy čistého rozpustidla.

Popsaný způsob má několik nedostatků. Předně je vesměs nákladový, což sebou přináší rychlý růst objemu zařízení s růstem kapacity výroby a značný podíl manuální kvalifikované práce.

Dále se podle uvedeného způsobu předpokládá pouze jednorázový kontakt s rozpouštědlem, což vede k velké spotřebě rozpouštědla a k vysoké energetické náročnosti při jeho regeneraci. Další velkou nevýhodou popsaného způsobu je uvolňování esteru vzorce I z vodné fáze vysolováním, což způsobuje korozi zařízení a znečištění vodného roztoku nezreagovaného glykolu chloridem sodným, čímž je znemožněno následné využití etylenglykolu a konečně dochází k velkým, až 50 %ním ztrátám produktu.

Způsob kontinuální rafinace 2-hydroxyetylésteru kyseliny metakrylové podle předloženého vynálezu spočívá v tom, že se reakční produkt zředěný vodou v hmotnostním poměru 1:2 přivádí kontinuálním způsobem do těsného protiproudého styku s vodou nemísitelným organickým rozpouštědlem typu alkanů s teplotou varu 40 až 120°C, tím, že se vodná fáze rozptyluje v kapky do organického rozpouštědla za pomoci vibračního pohybu. Přítom kapky vodné fáze klesají dolů, protože mají specifickou hmotnost vyšší než organické rozpouštědlo. Rozpouštědlo nasycené nezreagovaným metylesterem kyseliny metakrylové a diesteru vzorce II se zpracovává destilační rafinací, zatímco vodná fáze obsahující 2-hydroxyetyléster kyseliny metakrylové a nezreagovaný etylenglykol se přivádí opět kontinuálním způsobem do těsného protiproudého styku s organickým rozpouštědlem s vodou nemísitelným éterem, například dietyléterem. Vodná fáze se rozptyluje v kapky do organického rozpouštědla, např. dietyléteru, nebo se rozpouštědlo rozptyluje v kapky do vodné fáze za pomoci vibračního pohybu. Vodná fáze obsahující etylenglykol se po zahuštění vrací zpět do reakce, nebo je použitelná jako nemrznoucí směs. Eterová fáze se přivádí na kontinuální filmovou odparku, kde se oddělí éter od rafinovaného 2-hydroxyetylésteru kyseliny metakrylové vzorce I.

Pracovní teplota při kontaktování se udržuje mezi 15 až 30°C, nejlépe 20°C. Způsob kontinuální rafinace 2-hydroxyetylésteru kyseliny metakrylové z reakční směsi po reesterifikaci metylesteru kyseliny metakrylové etylenglykolem podle předloženého vynálezu umožňuje dalekosáhle odstranit nevýhody dosavadních způsobů odstraňování nezreagovaných výchozích surovin. Kontinuální protiproudý kontakt kapek vodné fáze obsahující produkt s alkanovým rozpouštědlem za využití vibračního pohybu a následný kontinuální protiproudý kontakt kapek vodné fáze obsahující produkt s éterovým rozpouštědlem za využití vibračního pohybu zajišťuje vysoký stupeň rafinace 2-hydroxyetylésteru kyseliny metakrylové při minimální spotřebě rozpouštědel, lidské kvalifikované práce a při minimálním objemu zařízení, přičemž ztráty produktu nepřevyšují 12 %. Odstraňuje též nevýhodné vysolování esteru vzorce I z vodné fáze při extrakci éterem. Způsob podle vynálezu byl ověřen laboratorně i polo-provozně a bylo zjištěno, že poskytuje produkty vysoké čistoty s obsahem diesterů vzorce II méně než 0,3 hmot. %. Pro výše

uvedené účely je tento stupeň čistoty postačující.

253 833

Bližší podrobnosti způsobu podle vynálezu vyplývají z následujících příkladů provedení, které však tento způsob nijak neomezují.

Příklad 1

5 litrů reakční směsi po reesterifikaci obsahující 48 % hm. látky vzorce I, 7,0 % hm. diesteru vzorce II, 5,8 % hm. metylmetakrylátu, 26,3 % hm. etylenglykolu bylo naředěno 3 litry vody a ochlazené na teplotu 20°C. Poté byla reakční směs podrobena protiproudé extrakci hexanem v poměru objemových průtoků 1:1,2. Získaný vodný rafinát obsahoval méně než 0,05 % hm. diesteru vzorce II, 18,7 % hm. esteru vzorce I a 10,4 % hm. etylenglykolu. Dále byl takto získaný rafinát extrahován^{di} etyléterem v poměru objemových průtoků 1:1,5. Získaný extrakt byl zahuštěn na vakuové filmové odparce. Výsledný produkt 2-hydroxyetylester kyseliny metakrylové obsahoval 0,25 % hm. diesteru vzorce II a 3,1 % hm. etylenglykolu. Obě extrakce byly provedeny na protiproudé koloně s vibrujícími patry.

Příklad 2

5 litrů reakční směsi po reesterifikaci mající stejné složení jako v příkladu 1 bylo naředěno 3 litry vody a ochlazené na teplotu 20°C. Tímto způsobem upravená reakční směs byla podrobena extrakci petroléterem v poměru objemových průtoků 1:1,3. Získaný vodný rafinát obsahoval 0,07 % hm. diesteru vzorce II, 17,3 % hm. esteru vzorce I a 9,6 % hm. etylenglykolu. Tento rafinát byl podroben extrakci diisopropyléterem v poměru objemových průtoků 1:1,7. Získaný extrakt byl zbaven rozpouštědla na vakuové filmové odparce. Výsledný produkt 2-hydroxyetylester kyseliny metakrylové obsahoval 0,23 % hm. diesteru vzorce II a 2,9 % hm. etylenglykolu. Výtěžek esteru vzorce I vztaženo na obsah esteru v reakční směsi je 89 %. Obě extrakce byly provedeny na protiproudé koloně s vibrujícími patry.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

253 633

1. Způsob kontinuální rafinace 2-hydroxyetylesteru kyseliny metakrylové z reakční směsi připravené reesterifikací metyl- nebo etylesterů kyseliny metakrylové etylenglykolem za katalytického působení alkoholátů alkalických kovů, zejména metylátu nebo glykolátu sodného, popřípadě kvarterních amoniových bazí, vyznačený tím, že se vodou zředěná reakční směs podrobí protiproudé kontinuální extrakci organickým rozpouštědlem typu alkanů s teplotou bodu varu 40 až 120°C, nejlépe hexanem nebo heptanem za působení vibračního pohybu, přičemž se zředěná reakční směs rozptyluje v kapky do uvedeného alkanového rozpouštědla.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se extrakce provádí při teplotách 5 až 35°C, s výhodou 20°C.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že poměr objemových průtoků vodného roztoku a uvedeného alkanového rozpouštědla je 1:1 až 1:4, s výhodou 1:1,5.
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se reakční směs podrobí následné protiproudé kontinuální extrakci éterovým rozpouštědlem, s výhodou dietyléterem za působení vibračního pohybu, přičemž se reakční směs rozptyluje v kapky do tohoto éterového rozpouštědla nebo je toto rozpouštědlo rozptylováno v podobě kapek do reakční směsi.
5. Způsob podle bodu 4, vyznačený tím, že poměr objemových průtoků vodného roztoku a uvedeného éterového rozpouštědla je 1:1 až 1:4, s výhodou 1:1,5.