

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

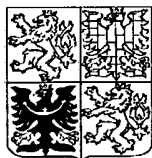
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2734-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **18. 09. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.09.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19536183**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 05. 98**
(Věstník č. 5/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 69/54

(71) Přihlášovatel:

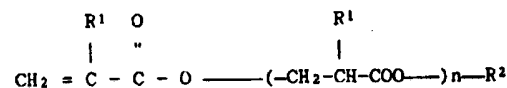
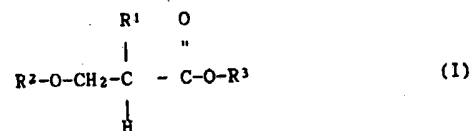
BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Baur Karl Gerhard Dr., Ludwigshafen, DE;
Annen Ulrich Dr., Hassloch, DE;
Exner Herbert Dr., Waldsee, DE;
Fried Michael Dr., Heidelberg, DE;
Rauh Ulrich, Limburgerhof, DE;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9,
Praha 6, 16000;



(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy alkylesterů kyseliny
(meth) akrylové**

(57) Anotace:

Způsob přípravy C₁₋₄-alkylesterů kyseliny /meth/akrylové z esterů vzorce I a popřípadě vzorce II, kde R¹ je vodík nebo -CH₃, R² je C₁₋₄-alkyl a n je celé číslo > 0, v kapalně fázi a za přítomnosti kyseliny, za sníženého tlaku a za kontinuálního odstraňování štěpných produktů.

CZ 2734-96 A3

PŘÍL.	URÁD PRŮMYSLového VLAŠTNIČTÍ	08. XI. 96	8 1 7 7 2	č.j.	#0
		Došlo			

Způsob přípravy alkylesterů kyseliny (meth)akrylové

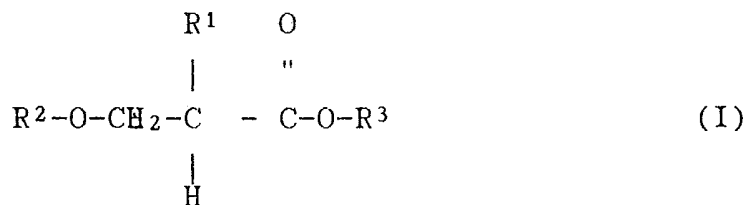
Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu přípravy alkylesterů kyseliny (meth)akrylové eliminací alkoholu z alkylesterů kyseliny β -akryloxy- nebo β -alkoxypropionové nebo -isomásečné.

Dosavadní stav techniky

V průběhu kysele katalyzované přípravy C_1 - C_4 -alkylesterů kyseliny (meth)akrylové, se sloučeniny obecného vzorce I, popřípadě vzorce II vytvářejí jako vedlejší produkty.

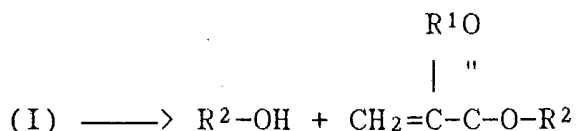
Předložený vynález se týká zejména způsobu přípravy C_1 - C_4 -alkylesterů kyseliny (meth)akrylové (kyselinou (meth)akrylovou je kyselina akrylová nebo methakrylová), eliminací alkoholu vzorce R^2 -OH z esterů obecného vzorce I



kde R^1 je vodík nebo $-CH_3$ a

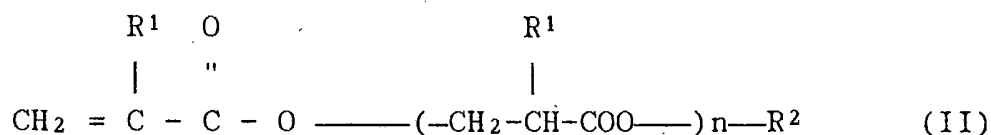
R^2 a R^3 jsou každý C_1 - C_4 -alkyl,

v kapalně fázi a za přítomnosti kyseliny podle následující rovnice:



a popřípadě odpovídající eliminací kyseliny (meth)akrylové

z esterů obecného vzorce II



kde R¹ je vodík nebo -CH₃,

R² je C₁-C₄-alkyl a

n je celé číslo ≥ 0 .

To znamená, že nezreagovaný alkohol a kyselina (meth)akrylová jsou také schopny podléhat adici na dvojně vazbě již vzniklého alkyl(meth)akrylátu a podle vynálezu jsou eliminovány podle výše uvedené rovnice.

Dosavadní stav techniky

C₁-C₄-alkylestery kyseliny (meth)akrylové jsou obecně známy. Jsou důležitými výchozími monomery pro přípravu polymerů, které se používají například ve formě své vodné disperze, jako pojiva v mnoha aplikacích.

C₁-C₄-Alkylestery kyseliny (meth)akrylové se běžně připravují esterifikací kyseliny (meth)akrylové C₁-C₄-alkanoly v kapalně fázi a za přítomnosti kyseliny jako katalyzátoru (viz např. DE-A 2339519). Nevýhodou této metody přípravy je, že probíhá sekundární reakce za výše uvedených esterifikačních podmínek, kdy výchozí nezreagovaný alkohol podléhá adici (Michaelova adice) na dvojně vazbě již vytvořeného alkyl(meth)akrylátu za tvorby sloučeniny obecného vzorce I. Výsledkem toho je, že je redukována tvorba požadovaného produktu.

EP-A 379691 a EP-A 429800 uvádějí, že alkyl(meth)akryláty mohou být vyrobeny eliminací alkoholu z alkylesterů β -alkoxyalkankarboxylových kyselin v plynné fázi nad krystalickými zeolity. Nevýhodou tohoto postupu je, že se provádí v plynné fázi. Toto například vyžaduje použití použití srovnatelného komplexu trubkových reaktorů nebo reaktorů se svazkem trubek. Stejným způsobem německé zveřejněné přihlášky DE-AS 1126378, DE-AS 1124481, DE-AS 1124482 a DE-AS 1124483 se týkají štěpení β -alkoxymonokarboxylátů za použití velmi širokého rozmezí katalyzátoru v plynné fázi.

Německé zveřejněné přihlášky DE-AS 2339519, JP-A 05/25086, JP-B 72/38419 a CN-A 1058390 se týkají re-štěpení alkyl- β -alkylpropionátů v kapalné fázi za přítomnosti kyselin jako je p-toluensulfonová kyselina, kyselina sírová nebo kyselina fosforečná, jako katalyzátorů a za použití tlaku ≥ 1 atm. Nevýhodou tohoto postupu je, že velké množství eliminovaného alkoholu dále reaguje za vzniku odpovídajícího dialkyletheru. Výsledkem toho je, že se jednak alkohol, který má být esterifikován, také odstraňuje recyklizací směsi produktů štěpení k jejich esterifikaci a jednak je příprava alkyl(meth)akrylátu kontaminována dialkyletherem. Při oddělování dialkyletheru ze směsi esterifikačních produktů, se obvykle strhává nežádoucí množství alkylakrylátu, tj. požadovaného esteru. Naopak nový proces vede ke snížené tvorbě dialkyletheru.

US-A 4814492 popisuje re-štěpení C_1 - C_5 -alkylesterů ~~kyselin methoxypropionové na odpovídající alkylakryláty nad~~ bází upravenými zeolity v pevném loži a za použití tlaku vyššího než atmosférický, pro udržení kapalného stavu agregace. Podle příkladů provedení z US-A 4814492 je odstraňovaný alkohol absorbován v katalyzátoru s pevným ložem.

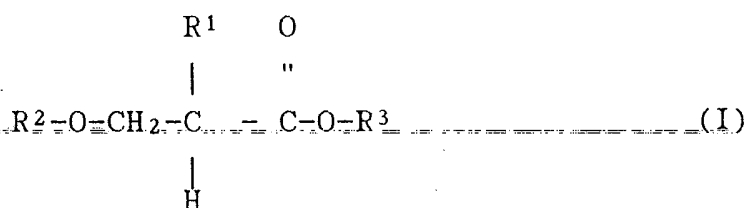
Nevýhodou tohoto postupu je, že je komplikován manipulací s pevným ložem katalyzátoru, které se například díky tvorbě polymeru sekundární reakcí, čas od času stává blokován a je třeba jej vyměnit.

Procesy štěpení, které mají nevýhody podobné výše uvedeným procesům štěpení, jsou popsány v CN-A 1063678, GB 923595, JP-A 82/6229, japonské zveřejněné prohlášení 72/15936 a JP-A 94/65149.

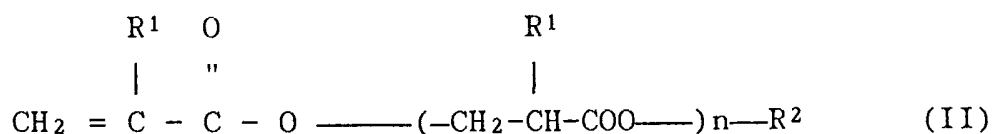
Objektem předloženého vynálezu je poskytnout způsob, který nemá nevýhody známých postupů a zejména obrací výše uvedenou Michaelovu adici za tvorby požadovaného alkyl(meth)akrylátu a výchozího alkoholu. Zejména je objektem poskytnutí štěpného procesu, jehož směs produktů jako taková může být přímo recyklována do esterifikačního stupně pro zvýšení výtěžku alkyl(meth)akrylátu bez podstatného zhoršení uvedeného stupně a zpracovatelnosti výsledné směsi produktů.

Podstata vynálezu

Proti nevýhodám známého stavu techniky bylo nyní nalezeno, že tohoto objektu se podle vynálezu dosáhne způsobem přípravy C₁-C₄-alkylesterů kyseliny (meth)akrylové z esterů obecného vzorce I



a popřípadě z esterů obecného vzorce II.



kde R^1 je vodík nebo $-\text{CH}_3$,

R^2 je C_1 - C_4 -alkyl a

n je celé číslo ≥ 0 ,

v kapalně fázi a za přítomnosti kyseliny, za sníženého tlaku (< 1 atm) a za kontinuálního odstraňování štěpných produktů.

Výhodně jsou R^2 a R^3 shodné.

Použití nového způsobu je zvláště důležité v případě sloučenin vzorce I, kde R^2 a R^3 jsou každý C_4 -alkyl, zejména n -butyl. Za výše uvedených podmínek je výhodně R^1 současně H.

Použití nového způsobu v případě n -butyl- β - n -butoxypropionátu jako sloučeniny I a n -butyl- β -akryloxypropionátu jako sloučeniny II je zvláště výhodné.

Katalyzátory aktivní kyseliny, které jsou vhodné podle vynálezu, jsou jak Lewisovy kyseliny tak Brönstedovy kyseliny. Prvně uvedené jsou sloučeniny, které mají akceptorové místo pro elektronové páry. Příklady Lewisových kyselin jsou trihalogenidy třetí hlavní skupiny jako je BF_3 nebo AlCl_3 .

~~Výhodně jsou katalyticky aktivní kyseliny rozpustné, v~~
použitém množství, ve směsi za reakčních podmínek. Nicméně jemně rozdělené pevné kyseliny jsou také vhodné. Jejich příklady jsou oxid hlinitý a oxid zirkoničitý. Zvláště vhodné Brönstedovy kyseliny jsou silné protické minerální kyseliny.

Jejich příklady jsou kyselina sírová, kyselina fosforečná, kyselina methansulfonová, kyselina benzensulfonová, kyselina dodecylsulfonová a kyselina p-toluensulfonová. Výhodně se používá mírně těkavá minerální kyselina. Jako katalyzátory mohou být také použity kyselé iontovýměnné pryskyřice ve formě distribuované v reakční směsi.

Použité množství katalyticky aktivní kyseliny, jak je odborníkům známo, na typu a síle kyseliny. V případě kyseliny p-toluensulfonové se výhodně používá od 1 do 20, zejména od 5 do 15, zvláště výhodně od 5 do 10 % hmotnostních, vztaženo na množství sloučeniny I a, pokud je přítomna, sloučeniny II, které jsou štěpeny. Jiné silné kyseliny se používají ve srovnatelných množstvích. Výhodně se nový proces provádí za nepřítomnosti inertního rozpouštědla.

Pracovní tlak nového procesu je výhodně od 100 do 900, výhodně od 200 do < 500, zvláště výhodně od 200 do 400, mbar. Pracovní teplota je obvykle od 120 do 220 °C, výhodně od 160 do 220 °C, zvláště výhodně od 180 do 200 °C. Výhodně je pod teplotou varu T_b reakční směsi za zvoleného reakčního tlaku. Následující vztah je výhodně použitelný pro pracovní teplotu T_0 nového procesu:

$$T_b - 10 \text{ °C} < T_0 < T_b$$

Nový proces se výhodně provádí v jednoduchém míchaném kotli. Protože teploty varu štěpných produktů jsou v podstatně nižší než teplota varu štěpené výchozí sloučeniny, jsou štěpné produkty (alkohol a (meth)akrylát, popřípadě také kyselina (meth)akrylová) přítomny ve vyšší koncentraci v plynné fázi v rovnováze s kapalnou fází, vztaženo na uvedenou kapalnou fází. Při kontinuálním dělení plynné fáze mohou proto být

štepne produkty odstraňovány z reakčního systému jednoduchým způsobem.

Účinnost dělení může být zvýšena jednoduchým způsobem zapojením mezi míchaný kotel a bod odebírání, rektifikačního zařízení, jehož refluxní poměr je nastaven, způsobem o sobě známým odborníkům v oboru tak, že jsou v podstatě odstraňovány výlučně štepne produkty. Příklady vhodných rektifikačních zařízení tohoto typu jsou rektifikační kolony známé per se, například plněné nebo patrové kolony.

Nový způsob se výhodně provádí kontinuálně, tj. sloučenina obecného vzorce I a popřípadě II, která je štěpena, se zavádí kontinuálně do míchaného kotle rychlostí, při které jsou kontinuálně odstraňovány štepne produkty. Výhodně se použije zádržový zásobník spojený s odpařovákem s nucenou cirkulací (např. odpařovák s padajícím filmem nebo rychlý odpařovák). Je pozoruhodné, že nový proces nesnižuje jen množství dialkyletheru vytvořené z odstraněného alkoholu v sekundární reakci. Snižuje také množství alkenů vytvořené z odstraňovaného alkoholu dehydratací v další sekundární reakci.

Štepne produkty kontinuálně odstraňované tímto způsobem, mohou být recyklovány přímo do esterifikace.

Způsob podle vynálezu je zvláště výhodný v kysele katalyzované esterifikaci n-butanolu kyselinou akrylovou. Tato se výhodně provádí za atmosférického nebo sníženého tlaku za použití teploty od 80 do 135 °C a malého přebytku n-butanolu.

Obvykle je molární poměr n-butanolu k akrylové kyselině 1,1 : 1. Esterifikace se provádí za přítomnosti 1 až 5 % hmotn., vtaženo na reaktanty, například kyseliny sírové jako katalyzátoru a za použití běžných nízkovroucích

azeotropních strhávacích činidel pro odstranění vody z reakce v kaskádě míchaných kotlů. Často směs produktů získaných v esterifikaci obsahuje až 10 % hmotn. sloučen I a sloučenin II. Typicky sloučeniny II, jako sloučeniny I, mají také vyšší teplotu varu ve srovnání s jinými složkami esterifikační směsi. Směs produktů esterifikace se proto obvykle zpracovává oddělováním katalyticky aktivní kyseliny extrakcí s vodou, pak extrakcí nezreagované (meth)akrylové kyseliny pomocí vodného alkalického roztoku a pak oddělením strhávacího čindidla rektifikací. Vedlejší produkty (např. dialkylethery), mající nižší teplotu varu než alkyl(meth)akryláty se pak odstraní rektifikací, po které se aktuálně požadovaný produkt, alkyl(meth)akrylát, oddělí rektifikací a destilační zbytek, obsahující hlavně sloučeniny I a II se odstraní.

Je překvapující, že destilační zbytek jako takový může být zaváděn do nového štěpného procesu, protože tento nejen vede k rekonverzi sloučenin I na alkyl(meth)akrylát a alkohol ale také konvertuje sloučeniny II zpět na kyselinu (meth)akrylovou, alkyl(meth)akrylát a popřípadě alkohol.

Tato výhoda nového procesu je zejména zřetelná při přípravě n-butylakrylátu, kdy se získají typické destilační zbytky, které obsahují ≥ 50 % hmotn. (obvykle 50 až 60 % hmotn.) butylbutoxypropionátu a ≥ 20 % hmotn. (obvykle 20 až 30 % hmotn.) butylakryloxypropionátu, který, použije-li se nový proces, může být přeměněn zpět na požadované produkty n-butanol, kyselinu akrylovou a n-butylakrylát bez významných ~~ztrát sekundárními reakcemi a jako takový může být recyklován~~ k esterifikaci.

Nový proces se používá, podle aktuální esterifikační reakce, za přítomnosti obvyklých množství běžným polymeračních

inhibitorů jako je fenothiazin, hydrochinon monomethylether nebo hydrochinon.

Konečně je třeba uvést, že nový způsob může být zlepšen přidavkem až 30, obvykle od 0,5 do 25 % hmotn., vztaženo na hmotnost reakční směsi, vody k reakční směsi. Toto vede zejména k tomu, že se nezvýší prostorově časový výtěžek štěpných produktů.

Vynález se také týká způsobu přípravy C_1 - C_4 -alkylesterů kyseliny (meth)akrylové kysele katalyzovanou esterifikací C_1 - C_4 -alkanolu kyselinou (meth)akrylovou, který zahrnuje oddělení sloučenin vzorce I a vzorce II, které se vytvářejí jako meziprodukty ze směsi produktů, podrobením této směsi procesu podle vynálezu a recyklací štěpných produktů kontinuálně odstraňovaných, do esterifikace.

Příklady uvedené dále popisují další podrobnosti a výhody vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad

2-litrový dvojplášťový zásobník byl do poloviny naplněn destilačním zbytkem získaným při přípravě n-butylakrylátu a majícím následující složení:

0,5 % hmotn. n-butanolu

~~6,5 % hmotn. n-butylakrylátu~~

56,2 % hmotn. n-butyl-n-butoxypropionátu a

21,6 % hmotn. n-butylakryloxypropionátu,

zbytek tvoří vysoce kondenzované vedlejší produkty tvorby esterů a malá množství volných radikálů oligomerů a

fenothiazin jako inhibitor polymerace.

K ustavení inertní atmosféry se do 2-litrové nádoby zavádí 5 l/h dusíku. 50 x 350 mm plněná rektifikační kolona, která obsahuje BX náplň od fy Sulzer, se připojí ke 2-litrovému dvojplášťovému zásobníku. Teplota štěpení byla 195 °C, Jako kyselý katalyzátor se přidá 9 % hmotn., vztaženo na reakční směs, kyseliny p-touensulfonové. Část (asi 60 % hmotn.) kondenzátu získaného na hlavě rektifikační kolony se recykluje do rektifikační kolony. Další část se shromáždí ve vypouštěcím zásobníku. Ze stabilizačních důvodů se přidá fenothiazin jako inhibitor polymerace, ke kondenzátu recyklovanému do rektifikační kolony, v množství 800 pm, vztaženo na hmotnost uvedeného kondenzátu. Hladina kapaliny v míchaném zásobníku se udržuje konstantní kontinuálním přidáváním destilačního zbytku.

Po 120 hodinách provotu byl obsah vypouštěcího zásobníku analyzován plynovou chromatografií. Tabulka dále představuje analytické výsledky pro 5 různých pracovních tlaků (v % hmotn., vztaženo na celkové množství).

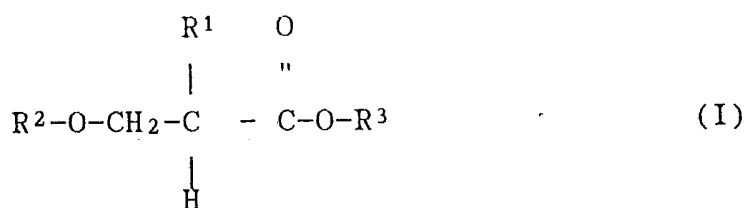
Tabulka

Pracovní tlaky (mbar)	di-n-butyl- ether	n-butanol	kyselina akrylová	n-butyl akrylát	buten
300	0,27	19,7	19,3	60,1	0,44
400	0,55	16,0	12,1	70,2	0,14
600	1,04	11,3	7,5	78,7	0,86
800	1,16	12,9	5,5	79,3	1,10
1000	1,31	14,9	8,4	69,3	4,52

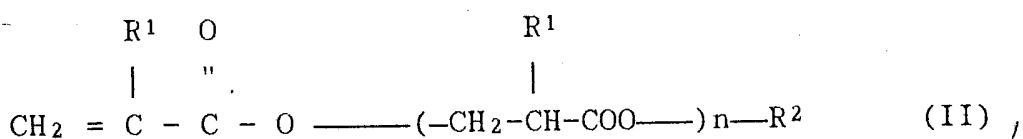
č.j.	8 1 7 7 2
DOŠLO	08. XI. 96
URAD PRŮMYSLU VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob ^{obecného} přípravy C₁-C₄-alkylesterů kyseliny (meth)akrylové z esterů vzorce I



a popřípadě z esterů obecného vzorce II



kde R¹ je vodík nebo -CH₃,

R² je C₁-C₄-alkyl a

n je celé číslo ≥ 0 ,

v kapalně fázi a za přítomnosti kyseliny, za sníženého tlaku a za kontinuálního odstraňování štěpných produktů.

2. Způsob podle nároku 1, kde R² a R³ jsou shodné.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, kde R² a R³ jsou každý n-butyl.

4. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, kde sloučeninou

vzorce I je n-butyl- β -n-butoxypropionát a sloučeninou vzorce II je n-butyl- β -akryloxypropionát.

5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, ke se jako kyselina používá současně kyselina p-toluensulfonová.

6. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, kde pracovní tlak je od 100 do 900 mbar.

7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, kde pracovní teplota je od 120 do 220 °C.

8. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, kde se jako reakční směs, která má být štěpena, použije směs, obsahující alespoň 70 % hmotn., vztaženo na její celkovou hmotnost, alespoň jedné sloučeniny vzorce I a alespoň jedné sloučeniny vzorce II.

9. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, kde štěpná reakční směs obsahuje až 30 % hmotn. vody.

10. Způsob přípravy C₁-C₄-alkylesteru kyseliny (meth)akrylové kysele katalyzovanou esterifikací C₁-C₄-alkanolu kyselinou (meth)akrylovou, který zahrnuje oddělování sloučenin vzorce I a vzorce II, které jsou vytvořeny jako meziprodukty ze směsi produktů, podrobením této směsi způsobu podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9 a recyklováním štěpných produktů, které se odstraňují kontinuálně do esterifikace.