

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 244742 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440382**

(22) Data zgłoszenia: **2022.02.14**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.08.21 BUP 34/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.02.26 WUP 09/2024**

(51) MKP:

C07C 59/06 (2006.01)

C07C 51/347 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
DOROTA BABILAS, Żory, PL
PIOTR DYDO, Ornontowice, PL
MAŁGORZATA MILEWSKA, Gliwice, PL
ANDRZEJ MILEWSKI, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania kwasu glikolowego

PL 244742 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu glikolowego przeznaczonego jako składnik w produktach do pielęgnacji, szczególnie w kosmetyce białej lub do dalszej syntezy chemicznej związków mających m.in. zastosowanie jako plastyfikatory tworzyw sztucznych, barwników tkanin w przemyśle tekstylnym, środków konserwujących w przemyśle spożywczym.

Reakcje kwasu chlorooctowego w bezwodnych układach alkalicznych powinny prowadzić do otrzymania kwasu diglikolowego. Przeciwnie do przewidywań w reakcji kwasu chlorooctowego z wodorotlenkiem potasu lub wodorotlenkiem sodu rozpuszczonego w mieszaninie dietylu oligoglikolu etylenowego z alkoholem mono- lub oligohydroksylowym otrzymano w temperaturze otoczenia sól kwasu glikolowego z wysoką wydajnością powyżej 95% wag. Zobojętnienie tej mieszaniny kwasem mineralnym i odsolenie umożliwiło wyodrębnienie czystego kwasu glikolowego.

Z literatury znane jest zastosowanie reakcji syntezy kwasu glikolowego z gazu syntezowego przez karbonylowanie formaldehydu.

Z amerykańskiego opisu patentowego US2152852 znana jest reakcja znajdująca główne zastosowanie przemysłowe ze względu na niską wysokość kosztów. Kwas glikolowy można otrzymać metodą uwodornienia kwasu szczawiowego i hydrolizy z cyjanohydryną, jednak metoda ta nie znalazła praktycznego zastosowania przez niską selektywność reakcji i znaczną toksyczność reagentów [Karlheinz Miltenberger, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2005].

Ponadto znane są metody ekstrakcji kwasu glikolowego z surowców naturalnych oraz syntezy enzymatycznej [L. Salusjärvi, i in., Applied Microbiology and Biotechnology, 103, 2525–2535, 2019], są jednak nieefektywne i niemożliwe do zastosowania w skali przemysłowej.

Innym rozwiązaniem jest synteza kwasu glikolowego z kwasu chlorooctowego w obecności wodnych roztworów silnych zasad. Metoda ta wymusza zastosowanie ponad dwukrotnego molowego nadmiaru wodorotlenku względem liczby moli kwasu chlorooctowego, gdyż najpierw zobojętnieniu ulega kwas chlorooctowy, następnie zachodzi reakcja hydrolizy chlorooctanu sodu do glikolanu sodu. Wydzielenie produktu z tej mieszaniny jest bardzo trudne, ponieważ wymaga wstępnego zakwaszenia mieszaniny poreakcyjnej, co powoduje otrzymanie znacznych ilości zasolonych ścieków oraz przyczynia się do niskiej wydajności metody ze względu na znaczne straty kwasu glikolowego.

Niedogodnością dotychczas stosowanych metod znanych ze stanu techniki jest niezadowalająca przemysłowo wydajność i selektywność, natomiast tworzące się podczas reakcji toksyczne związki uboczne powodują, że nie są to technologie przyjazne dla środowiska.

Zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie nowego sposobu otrzymywania kwasu glikolowego, niewymagającego zastosowania katalizatora i kontroli temperatury reakcji oraz ograniczenie otrzymywania toksycznych produktów ubocznych.

Sposób otrzymywania kwasu glikolowego polega na tym, że sposób otrzymywania kwasu glikolowego polega na tym, że od 15 g do 25 g kwasu chlorooctowego, korzystnie 20 g kwasu chlorooctowego rozpuszcza się odpowiednio od 75 g do 85 g rozpuszczalnika z grupy dietyarów oligoglikoli etylenowych, a następnie dodaje się od 5% do 10% roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie od 5 g do 10 g wodorotlenku sodu lub wodorotlenku potasu w odpowiednio 95 g do 90 g rozpuszczalnika z grupy alkoholi mono- lub oligohydroksylowych otrzymując mieszaninę o molowym nadmiarze wodorotlenku od 2 do 3 mola na każdy 1 mol kwasu chlorooctowego, korzystnie 2,6 mola na mol kwasu chlorooctowego, po czym miesza od 310 rpm do 750 rpm, korzystnie 600 rpm w czasie od 24 h do 72 h, korzystnie 48 h, w temperaturze od 15°C do 25°C, rozcieńcza od 15-krotnie do 25-krotnie wodą zdejonizowaną, korzystnie 20-krotnie względem wprowadzonego kwasu chlorooctowego i odsala metodą elektrodializy przy 100 A/m² do 400 A/m², korzystnie 300 A/m² nie przekraczając 2 V/parę membran, następnie zakwasza poprzez dodanie od 2 do 3 mola 1 normalnego kwasu mineralnego, korzystnie 2,8 mola 1 M kwasu solnego i odparowuje wodę w temperaturze od 30°C do 60°C, korzystnie 40°C pod obniżonym ciśnieniem od 42 mbar do 194 mbar, korzystnie 72 mbar, schładza do temperatury 0°C i sączy, a osad rekrystalizuje.

Korzystnie w sposobie według wynalazku jako rozpuszczalniki z grupy dietyarów oligoglikoli etylenowych stosuje się pochodne eterów diglikoli etylenowych dipodstawionych takich jak: dietyary glikolu dietylenowego, dietyary glikolu dimetylenowego, dietyary glikolu dietylenowego.

Korzystnie w sposobie według wynalazku jako rozpuszczalniki z grupy alkoholi mono- lub oligohydroksylowych stosuje się niskolotne alkohole od C1 do C3, korzystnie metanol, lub mono-, di-, triglikole

etylenowe, lub mieszaniny poliglikoli etylenowych (PEG) o średniej masie cząsteczkowej od 380 g/mol do 600 g/mol, PEG-400.

Korzystnie w sposobie według wynalazku jako kwas mineralny stosuje się kwas siarkowy(VI), kwas azotowy(V), kwas solny, korzystnie kwas solny.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość otrzymania czystego kwasu glikolowego w reakcji zachodzącej w temperaturze od 15°C do 25°C z wysoką selektywnością i wydajnością, niewymagającą zastosowania katalizatora i kontroli temperatury reakcji, wraz z ograniczeniem otrzymywania toksycznych czy trudnych do wydzielenia produktów ubocznych. Dodatkowo w sposobie tym wykorzystano przyjazne dla środowiska niskotłotne rozpuszczalniki polarne.

Przedmiot wynalazku wyjaśniono na poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1

Kolbę stożkową zaopatrzoną w dipol mieszający o pojemności 50 cm³ umieszcza się na mieszadle magnetycznym, wprowadza się 1,25 g kwasu chlorooctowego i 8,2 cm³ dieteru diglikolu dietylenowego. Po całkowitym rozpuszczeniu kwasu chlorooctowego, dodaje się mieszaninę złożoną z 1,75 g drobno zmielonego wodorotlenku sodu i 7 cm³ metanolu. Zawartość kolby miesza się przy 410 rpm w czasie 48 godzin. Otrzymany produkt w postaci soli sodowej kwasu glikolowego wytrąca się z mieszaniny i agreguje przy dnie i na ściankach kolby stożkowej. Nadmiar mieszaniny rozpuszczalników dekantuje się znad osadu. Osad rozpuszcza się w 20 cm³ wody i zakwasza poprzez dodanie 13,3 cm³ 1 M kwasu solnego. Roztwór odsala się metodą elektrodializy przy 300 A/m² nie przekraczając 2 V/parę membran, odparowuje wodę w temperaturze 40°C i ciśnieniu 72 mbar, do pierwszych oznak krystalizacji. Otrzymaną mieszaninę schładza się do 0°C i sący, a osad przemywa zimnym heksanem w 3 porcjach po 10 cm³ każda. Otrzymuje się 0,87 g produktu zanieczyszczonego poniżej 1,1% wag. kwasem diglikolowym i pozostałościami rozpuszczalników organicznych.

Przykład 2

Kolbę stożkową zaopatrzoną w dipol mieszający o pojemności 50 cm³ umieszcza się na mieszadle magnetycznym, wprowadza się 1,25 g kwasu chlorooctowego i 8,5 cm³ dieteru etylenowego oraz 10 cm³ dieteru diglikolu dimetylowego. Po całkowitym rozpuszczeniu kwasu chlorooctowego, dodaje się mieszaninę złożoną z 1,75 g drobno zmielonego wodorotlenku sodu i 7 cm³ metanolu. Zawartość kolby miesza się przy 600 rpm w czasie 48 godzin. Otrzymany produkt w postaci soli sodowej kwasu glikolowego wytrąca się z mieszaniny i agreguje przy dnie i na ściankach kolby stożkowej. Nadmiar mieszaniny rozpuszczalników dekantuje się znad osadu. Osad rozpuszcza się w 25 cm³ wody i zakwasza poprzez dodanie 13,3 cm³ 1 M kwasu solnego. Roztwór odsala się metodą elektrodializy przy 300 A/m² nie przekraczając 2 V/parę membran, odparowuje wodę w temperaturze 40°C i ciśnieniu 72 mbar, do pierwszych oznak krystalizacji. Otrzymaną mieszaninę schładza się do 0°C i sący, a wydzielony osad oczyszcza się przez rekrystalizację z etanolu. Otrzymuje się 0,83 g produktu zanieczyszczonego poniżej 1,0% wag. kwasem diglikolowym i pozostałościami rozpuszczalników organicznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasu glikolowego **znamienny tym**, że od 15 g do 25 g kwasu chlorooctowego, korzystnie 20 g kwasu chlorooctowego rozpuszcza się odpowiednio od 75 g do 85 g rozpuszczalnika z grupy dieterów oligoglikoli etylenowych, a następnie dodaje się od 5% do 10% roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie od 5 g do 10 g wodorotlenku sodu lub wodorotlenku potasu w odpowiednio 95 g do 90 g rozpuszczalnika z grupy alkoholi mono- lub oligohydroksylowych otrzymując mieszaninę o molowym nadmiarze wodorotlenku od 2 do 3 mola na każdy 1 mol kwasu chlorooctowego, korzystnie 2,6 mola na mol kwasu chlorooctowego, po czym miesza od 310 rpm do 750 rpm, korzystnie 600 rpm w czasie od 24 h do 72 h, korzystnie 48 h, w temperaturze od 15°C do 25°C, rozcieńcza od 15-krotnie do 25-krotnie wodą zdejonizowaną, korzystnie 20-krotnie względem wprowadzonego kwasu chlorooctowego i odsala metodą elektrodializy przy 100 A/m² do 400 A/m², korzystnie 300 A/m² nie przekraczając 2 V/parę membran, następnie zakwasza poprzez dodanie od 2 do 3 mola 1 normalnego kwasu mineralnego, korzystnie 2,8 mola 1 M kwasu solnego i odparowuje wodę w temperaturze od 30°C do 60°C, korzystnie 40°C pod obniżonym ciśnieniem od 42 mbar do 194 mbar, korzystnie 72 mbar, schładza do temperatury 0°C i sący, a osad rekrystalizuje.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki z grupy dieterów oligoglikoli etylenowych stosuje się pochodne eterów diglikoli etylenowych dipodstawionych takich jak: dieter glikolu dietylenowego, dieter glikolu dimetylenowego, dieter glikolu dietylenowego.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako rozpuszczalniki z grupy alkoholi mono- lub oligohydroksylowych stosuje się niskolotne alkohole od C1 do C3, korzystnie metanol, lub mono-, di-, triglikole etylenowe, lub mieszaniny poliglikoli etylenowych (PEG) o średniej masie cząsteczkowej od 380 g/mol do 600 g/mol, PEG-400.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako kwas mineralny stosuje się kwas siarkowy(VI), kwas azotowy(V), kwas solny, korzystnie kwas solny.