

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245503 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441925**

(22) Data zgłoszenia: **2022.08.03**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.02.05 BUP 06/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.08.12 WUP 33/2024**

(51) MKP:

C07C 67/03 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

C08J 11/18 (2006.01)

C07C 69/82 (2006.01)

C07C 51/09 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MARCIN MUSZYŃSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
AGATA KRASUSKA, Kędzierzyn-Koźle, PL
JANUSZ NOWICKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
MARIA BARTOSZEWICZ, Gliwice, PL
EWA NOWAKOWSKA-BOGDAN,
Krapkowice, PL
JANUSZ WAĆKOWSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
GABRIELA DUDEK, Rybnik, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Wojtala, Kędzierzyn-Koźle, PL

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania estru kwasu tereftalowego i alkoholu alifatycznego C8
z wykorzystaniem odpadowego poli(tereftalanu etylenu)**

PL 245503 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania estru kwasu tereftalowego i alkoholu alifatycznego C8, przy czym produkty pozyskiwane wskazanym sposobem przeznaczone są do zastosowania jako plastyfikatory.

Poli(tereftalan etylenu) (PET) jest polimerem produkowanym na dużą skalę na świecie. Odpadowe opakowania PET są poddawane recyklingowi materiałowemu. Polimer ten ulega jednak stopniowej degradacji podczas przetwarzania, co ogranicza ilość możliwych do przeprowadzenia cykli recyklingu. Dodatkową komplikacją w stosowaniu recyklingu materiałowego jest obecność barwnych substancji dodawanych do polimeru uniemożliwiających otrzymanie przetworzonego plastiku bez zastosowania wstępnego etapu segregowania surowca. Wykorzystywaną w praktyce przemysłowej metodą przetworstwa jest prowadzenie recyklingu chemicznego, polegającego na depolimeryzacji łańcuchów polimerowych do monomerów lub innych związków chemicznych mogących znaleźć zastosowanie w przemyśle. Stosowane dotychczas metody chemicznego recyklingu poli(tereftalanu etylenu) polegają w większości przypadków na depolimeryzacji PET do niskocząsteczkowego polimeru, prowadzonej w obecności nadmiaru glikolu etylenowego, a następnie hydrolizie do kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego.

Depolimeryzacja poli(tereftalanu etylenu) na drodze hydrolizy zasadowej została po raz pierwszy opisana w literaturze patentowej w 1959 roku przez Pitata i współpr. [GB 822834]. Przeprowadzili oni hydrolizę poli(tereftalanu etylenu) w alkalicznym środowisku wodnym z wykorzystaniem wodorotlenków metali alkalicznych, np. wodorotlenku sodu w postaci roztworu wodnego lub alkoholowego, np. metanolowego lub etanolowego, o stężeniu wodorotlenku nie przekraczającym 2% masowych. Uzyskana w wyniku hydrolizy sól kwasu tereftalowego rozpuszczona w odpowiednim medium była następnie oddzielana od stałej pozostałości, a następnie zakwaszana celem rozłożenia do kwasu tereftalowego. Proces hydrolizy poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem reakcji hydrolizy zachodzącej w środowisku obojętnym opisany przez Weitznera [GB 2123403] zakładał prowadzenie procesu w sposób ciągły z wykorzystaniem węgla aktywnego mającego za zadanie usunięcie pigmentów znajdujących się w odpadowym tworzywie. Ze względu na zastosowanie adsorbentu, bezpośrednio w procesie hydrolizy, opisana metoda ograniczała ilość stosowanych w procesie hydrolizy i oczyszczania operacji jednostkowych. Sirek i współpr. wykorzystali jako katalizator hydrolizy wodorotlenek amonu [US 2003/0032840 A1, WO 2006/039872 A1]. Proces hydrolizy prowadzony był dwuetapowo, przy czym pierwszy etap prowadzony był w środowisku obojętnym z wykorzystaniem pary wodnej, w celu wstępnego rozkładu polimeru. W drugim etapie do procesu dodawano wodorotlenek amonu. Kolejne etapy polegały na wydzieleniu z mieszaniny poreakcyjnej uzyskanego kwasu i glikolu etylenowego. Metoda hydrolizy z zastosowaniem zarówno kwaśnych jak i zasadowych katalizatorów została przedstawiona przez Jermoloviciusa i współpr. [US 2008/0097120 A1]. Opisali oni sposób przeprowadzenia hydrolizy w środowisku alkalicznym z wykorzystaniem wodorotlenków sodu lub potasu oraz w środowisku kwaśnym z wykorzystaniem kwasów nieorganicznych oraz mineralnych. Proces prowadzony był w temperaturze sięgającej 350°C. Hajek i współpr. przedstawili metodę depolimeryzacji PET z wykorzystaniem katalizatorów zasadowych, takich jak wodorotlenek sodu, potasu i litu w połączeniu z bromkiem trioktylometyloamoniowym jako katalizatorem przeniesienia międzyfazowego [US 2010/0133088]. Uzyskano konwersję polimeru na poziomie 91% w temperaturze 106°C przy czasie reakcji rzędu 1 godziny. Twórcy przedstawili również proces hydrolizy PET z wykorzystaniem octanów miedzi, żelaza, cynku, glinu, bizmutu i antymonu, a także organicznych kwasów, takich jak kwas p-toluenosulfonowy czy mrówkowy.

Proces hydrolizy wymaga zastosowania zarówno podwyższonego ciśnienia oraz temperatury jak również łączy się często z generowaniem zwiększonej ilości odpadów w postaci kwaśnych ścieków w przypadku hydrolizy kwasowej oraz soli w przypadku hydrolizy zasadowej. Skutkiem tego jest potrzeba przeprowadzenia neutralizacji po procesie hydrolizy, a odzyskany kwas tereftalowy wymaga dodatkowego oczyszczenia od barwników obecnych w surowcu. Alternatywą dla tego typu metody jest przeprowadzenie poli(tereftalanu etylenu) w związki chemiczne, które mogą zostać wydzielone z mieszaniny poreakcyjnej na drodze destylacji lub ekstrakcji rozpuszczalnikowej, ograniczając tym samym zużycie materiałów stosowanych podczas oczyszczania.

Podstawowym produktem depolimeryzacji odpadowego PET jest kwas tereftalowy. Ponieważ jego głównym zastosowaniem jest synteza estrów alkoholi korzystnym rozwiązaniem jest depolimeryzacja PET połączona z otrzymywaniem odpowiednich estrów. Taki proces nazywany jest alkoholizacją PET. Alkoholizacja PET pozwala na otrzymanie estrów kwasu tereftalowego i alkoholi, głównie

monowodorotlenowych. Metoda ta pozwala na znacznie dogodniejsze prowadzenie procesu depolimeryzacji PET z uwagi na bardzo słabą rozpuszczalność kwasu tereftalowego w alkoholach. W procesie tym jest wykorzystywany zazwyczaj metanol, jednak istnieją doniesienia literaturowe o stosowaniu wyższych alkoholi, takich jak 1-butanol [J. Appl. Polym. Sci., 2013, **130**, 1840–1844], 1-pentanol, 1-hexanol [Adv. Polym. Technol., 2006, **25**, 242–246].

Jako plastyfikatory zazwyczaj stosuje się estry kwasu tereftalowego i wyższych alkoholi, przy czym najczęściej wykorzystywany jest 2-etyloheksanol, łatwo dostępny w skali technicznej. Alkoholiza PET opisana została również w przedstawionym powyżej zgłoszeniu Hajka i współpr. [US 2010/0133088]. Twórcy wynalazku zastrzegają ogólnie możliwość zastosowania opisanego przez nich procesu depolimeryzacji poli(tereftalanu etylenu) z wykorzystaniem reaktora mikrofalowego i opisanych wyżej katalizatorów w procesie alkoholizy. Nie określają jednak rodzajów stosowanych w nim alkoholi. Li i współpr. [CN 101747200] opisują zastosowanie superkwasu $S_2O_6^{2-}/ZnO$ jako katalizatora alkoholizy PET. Proces prowadzony jest w temperaturze 150–220°C w czasie 1–8 godzin przy udziale katalizatora sięgającym 5% masowych w odniesieniu do użytego do reakcji alkoholu. Dupont i Gupta opisują metodę otrzymywania estrów kwasu tereftalowego znajdujących zastosowanie jako plastyfikatory tworzyw sztucznych [EP 0388197, US 5319128]. W przedstawionej metodzie wykorzystywana jest reakcja alkoholizy PET z zastosowaniem alkoholi zawierających od 6 do 20 atomów węgla w cząsteczce, szczególnie n-heksanolu, 2-etyloheksanolu, izononanolu, izodekanolu, n-oktanolu i n-dekanolu. Proces prowadzony jest w temperaturze od 160 do 260°C pod ciśnieniem atmosferycznym lub w reaktorze ciśnieniowym. Możliwe jest również wykorzystanie obniżonego ciśnienia w celu ułatwienia usuwania produktów ubocznych. Jako surowiec wykorzystuje się zarówno czysty jak i odpadowy PET, PBT, a także kopolimery zawierające PET w cząsteczce. Alkoholiza poli(tereftalanu etylenu) w celu otrzymania plastyfikatorów tworzyw sztucznych, takich jak np. tereftalan *bis*(2-etyloheksyłu) opisana przez Chena i współpr. [CN 102617352] jest procesem bezkatalitycznym. Reakcja prowadzona jest w temperaturze od 300 do 350°C przez okres od 3 do 4 godzin przy stosunku masowym PET/2-etyloheksanol wynoszącym 1 : 3,5–4,5. W wyniku reakcji uzyskiwana jest konwersja PET sięgająca 80%.

Do grupy katalizatorów aktywnych w reakcji szeroko rozumianej transestryfikacji zalicza się również ciecze jonowe, sporadycznie opisywane także jako katalizatory transestryfikacji/alkoholizy estrów kwasu tereftalowego. Shiwei i współpr. [CN 102603532] opisują wykorzystanie szerokiej grupy funkcjonalizowanych czwartorzędowych soli amoniowych w reakcji alkoholizy PET z wykorzystaniem alkoholi zawierających od dwóch do dziesięciu atomów węgla w cząsteczce. Proces prowadzony jest w temperaturze od 80 do 220°C przez okres od 5 do 14 godzin przy nadmiarze alkoholu wynoszącym 1 : 2,1 do 1 : 5 oraz przy stosunku PET : ciecz jonowa w zakresie od 10 : 1 do 10 : 5. Użyte w procesie sole amoniowe mają jednak bardzo złożoną budowę i zawierają w swojej strukturze halogenki metali jako aniony, co stwarza ryzyko zanieczyszczenia produktu jonami metalami. Lyu i współpr. [CN 108484392] opisują syntezę tereftalanu *bis*(2-etyloheksyłu) z wykorzystaniem PET jako surowca przy udziale mieszaniny eutektycznej zawierającej chlorek choliny i octan cynku użytej w ilości 5% masowych względem PET. Proces prowadzony jest w temperaturze 145–185°C w czasie od 30 do 180 minut. Shi i współpr. [CN 102153443] opisali zastosowanie cieczy jonowej bromku 1-butylo-3-etyloimidazoliowego z dodatkiem octanu cynku w reakcji metanolizy poli(tereftalanu etylenu). Zdaniem autorów zastosowanie cieczy jonowej jako katalizatora umożliwia odzysk katalizatora wykorzystanego w reakcji.

Znane sposoby alkoholizy PET w kierunku estrów kwasu tereftalowego z wyższymi alkoholami wymagają albo stosowania znaczących ilości katalizatora, nierzadko agresywnego, albo użycia specjalnych katalizatorów zawierających pochodne metali, które mogą zanieczyścić produkt.

Celem wynalazku było określenie efektywnego sposobu alkoholizy odpadowego PET, w kierunku uzyskiwania estrów kwasu tereftalowego i alkoholi alifatycznych C8, bez konieczności stosowania znaczących ilości katalizatora oraz nie wymagającego użycia pochodnych metali podczas reakcji.

Sposób otrzymywania estru kwasu tereftalowego i alkoholu alifatycznego C8 z wykorzystaniem odpadowego poli(tereftalanu etylenu) polega na tym, że mieszaninę odpadowego poli(tereftalanu etylenu) i alifatycznego alkoholu, który zawiera osiem atomów węgla w cząsteczce, poddaje się reakcji transestryfikacji w obecności superzasadowego katalizatora wybranego z grupy obejmującej:

- bicykliczne pochodne guanidyny,
- bicykliczne pochodne amidyny,
- wodorotlenki N-alkilowanych bicyklicznych pochodnych guanidyny, o długości łańcucha alkilowego od C2 do C10,
- wodorotlenki N-alkilowanych bicyklicznych pochodnych amidyny o długości łańcucha alkilowego od C2 do C10,

przy czym udział katalizatora wynosi od 0,1 do 8% masowych w odniesieniu do masy poli(tereftalanu etylenu), a stosunek masowy alkoholu do poli(tereftalanu etylenu) wynosi od 1,2 : 1 do 8 : 1.

Okazało się, że wymienione katalizatory, które cechuje wyjątkowo silny charakter zasadowy, ale dla których nie ma konieczności stosowania dodatku żadnych związków zawierających metale, wykazują bardzo wysoką aktywność w reakcji alkoholizy PET, przez co ich udział w reakcji może być znacznie obniżony bez wpływu na pogorszenie jakości produktu.

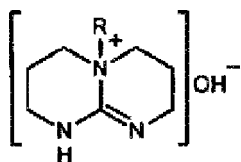
Transestryfikację prowadzi się w reaktorze okresowym w temperaturze od 120 do 280°C, w czasie od 1 do 10 godzin. Powstający glikol etylenowy usuwa się ze środowiska reakcji przez destylację. Uzyskaną mieszaninę poreakcyjną przesącza się, w celu usunięcia zanieczyszczeń stałych, a następnie przemywa się roztworem wodorotlenku sodu albo potasu albo amonu o stężeniu od 1 do 15% masowych, w ilości od 1 do 50% masowych w odniesieniu do masy przesączonej mieszaniny poreakcyjnej, w celu usunięcia katalizatora oraz produktów ubocznych, po czym przemywa się wodą destylovaną w celu usunięcia wodorotlenku i powstałych soli, a następnie z tak oczyszczonej mieszaniny poreakcyjnej oddestylowuje się nadmiar alkoholu i otrzymuje się surowy produkt. Produkt ten może być stosowany jako plastyfikator bez dodatkowego oczyszczania.

Korzystnie, gdy jako katalizator stosuje się 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-en. Związek ten jest cykliczną pochodną guanidyny.

Równie dobrze, gdy jako katalizator stosuje się 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en.

Właściwe jest też, gdy jako katalizator stosuje się 1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-en. Obydwa związki są cyklicznymi pochodnymi amidyny.

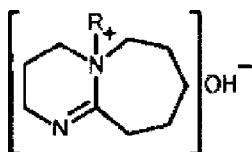
Korzystnie, gdy jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-alkilo-1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu, w którym łańcuch alkilowy zawiera od 2 do 10 atomów węgla w cząsteczce o wzorze ogólnym:



gdzie R = C₂–C₁₀

Związek ten należy do grupy wodorotlenków N-alkilowanych bicyklicznych pochodnych guanidyny.

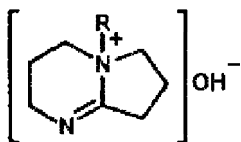
Dobrze, gdy jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-alkilo-1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-enu, w którym łańcuch alkilowy zawiera od 2 do 10 atomów węgla w cząsteczce, o wzorze ogólnym:



gdzie R = C₂–C₁₀

Związek ten należy do grupy wodorotlenków N-alkilowanych bicyklicznych pochodnych amidyny.

Dobrze także, gdy jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-alkilo-1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-enu, w którym łańcuch alkilowy zawiera od 2 do 10 atomów węgla w cząsteczce o wzorze ogólnym:



gdzie R = C₂–C₁₀

Związek ten należy do grupy wodorotlenków N-alkilowanych bicyklicznych pochodnych amidyny. Korzystnie jest jeśli udział katalizatora mieści się w zakresie od 0,1 do 5% masowych w odniesieniu do masy zastosowanego poli(tereftalanu etylenu).

Korzystnie jest jeśli proces transestryfikacji prowadzi się w temperaturze w zakresie od 150 do 260°C.

Korzystnie jest jeśli proces transestryfikacji prowadzi się w czasie od 2 do 8 godzin.

Korzystnie jest jeśli stosuje się nadmiar alkoholu w stosunku do poli(tereftalanu etylenu) wynoszący 1,5 : 1–6,0 : 1.

Dobrze, gdy surowy plastyfikator poddaje się oczyszczaniu przez destylację.

Sposób według wynalazku polega więc na tym, że proces alkoholizy poli(tereftalanu etylenu) alifatycznym alkoholem, który zawiera osiem atomów węgla w cząsteczce prowadzi się w obecności wskazanych cyklicznych superzasad lub otrzymanych na ich bazie alkilowych wodorotlenków jako katalizatorów. Wymienione wodorotlenki wykazują cechy cieczy jonowych. Efektywność procesu, pomimo stosowania względnie niewielkich ilości katalizatora, jest satysfakcjonująca. Sam proces stanowi złożenie nieskomplikowanych procedur technologicznych. Glikol etylenowy, będący produktem ubocznym w procesie depolimeryzacji PET, usuwany jest w znany sposób ze środowiska reakcji, a uzyskaną w ten sposób mieszaninę poddaje się w prostej procedurze, procesowi oczyszczania przez przemywanie alkalicznym roztworem wodnym, a następnie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskuje się produkt w postaci estru kwasu tereftalowego i alkoholu C8, który jest wykorzystywany jako plastyfikator.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady:

Przykład 1

Do reaktora szklanego, zaopatrzonego w układ grzania i kontroli temperatury, mieszadło mechaniczne, nasadkę azeotropową wprowadza się 40 g odpadowego poli(tereftalanu etylenu), pochodzącego z butelek spożywczych oraz 104 g 2-etyloheksanolu. Nasadkę azeotropową wypełnia się w około 75% objętości wodą, a resztę uzupełnia się 2-etyloheksanolem, po czym zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 170°C. Po osiągnięciu zadanej temperatury do reaktora wprowadza się katalizator w postaci superzasady 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu (TBD) w ilości 0,5% masowych względem udziału PET. Reakcję prowadzi się przez sześć godzin, w temperaturze 180°C. W trakcie reakcji powstający glikol etylenowy usuwa się ze środowiska reakcji przez destylację i uzyskuje mieszaninę poreakcyjną.

Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 0,43% masowych glikolu etylenowego, 29,26% masowych 2-etyloheksanolu, 66,40% masowych tereftalanu dioktylu i 3,91% innych składników. Uzyskaną mieszaninę przesącza się, w celu usunięcia zanieczyszczeń stałych, a następnie przemywa się 5% wodnym roztworem wodorotlenku sodu w ilości 10% masowych w stosunku do masy przesączonej mieszaniny poreakcyjnej. Po oddzieleniu warstwy wodnej mieszaninę przemywa się następnie trzykrotnie wodą destylowaną do uzyskania odczynu neutralnego. Z uzyskanej w ten sposób oczyszczonej mieszaniny poreakcyjnej oddestylowuje się nadmiar 2-etyloheksanolu otrzymując surowy produkt zawierający 97,43% masowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu). Surowy produkt poddaje się następnie destylacji frakcyjnej z wykorzystaniem kolumny z wypełnieniem w celu jego końcowego oczyszczenia z cięższych składników oraz barwników pochodzących z surowca i chłodzi do temperatury pokojowej w wyniku czego uzyskuje się produkt zawierający 0,02% masowych glikolu etylenowego, 0,03% masowych 2-etyloheksanolu oraz 99,10% masowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 0,85% masowych pozostałych składników.

Przykład 2

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że czas reakcji wynosi trzy godziny. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej uzyskuje się mieszaninę poreakcyjną, zawierającą 0,69% masowych glikolu etylenowego, 31,22% masowych 2-etyloheksanolu, 63,37% masowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 4,72% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 3

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że czas reakcji wynosi jedną godzinę. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej uzyskuje się mieszaninę poreakcyjną, zawierającą 3,22% masowych glikolu etylenowego, 34,47% masowych 2-etyloheksanolu, 50,88% masowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 11,43% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 4

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że do reaktora wprowadza się 30 g odpadowego poli(tereftalanu etylenu) i 104 g 2-etyloheksanolu. Po ochłodzeniu otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną, zawierającą 2,56% masowych glikolu etylenowego, 35,67% masowych 2-etyloheksanolu, 56,49% masowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 5,28% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 5

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że stosuje się wsad katalizatora w ilości 1% masyowego względem udziału PET. Po ochłodzeniu otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną, zawierającą 1,17% masyowych glikolu etylenowego, 29,87% masyowych 2-etyloheksanolu, 64,51% masyowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 4,45% masyowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 6

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że stosuje się wsad katalizatora w ilości 4% masyowego względem udziału PET. Po ochłodzeniu otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną, zawierającą 1,56% masyowych glikolu etylenowego, 28,67% masyowych 2-etyloheksanolu, 65,79% masyowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 3,98% masyowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 7

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że po wprowadzeniu zadanej ilości katalizatora, reaktor ogrzewa się do temperatury 200°C. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej uzyskuje się mieszaninę poreakcyjną, zawierającą 0,39% masyowych glikolu etylenowego, 28,61% masyowych 2-etyloheksanolu, 67,75% masyowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 3,25% masyowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 8

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że po wprowadzeniu zadanej ilości katalizatora, reaktor ogrzewa się do temperatury 240°C. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej uzyskuje się mieszaninę poreakcyjną, zawierającą 0,35% masyowych glikolu etylenowego, 26,89% masyowych 2-etyloheksanolu, 69,78% masyowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 2,98% masyowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 9

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że po wprowadzeniu zadanej ilości katalizatora, reaktor ogrzewa się do temperatury 260°C. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej uzyskuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 0,38% masyowych glikolu etylenowego, 27,58% masyowych 2-etyloheksanolu, 68,88% masyowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 3,16% masyowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 10

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że jako katalizator stosuje się superzasadę 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en (DBU). Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 1,87% masyowych glikolu etylenowego, 29,32% masyowych 2-etyloheksanolu, 59,49% masyowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 7,98% masyowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 11

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że jako katalizator stosuje się ciecz jonową – wodorotlenek N-butylo-1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-enu (DBN). Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 1,73% masyowych glikolu etylenowego, 36,43% masyowych 2-etyloheksanolu, 46,25% masyowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 15,59% masyowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 12

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-butylo-1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 0,35% masyowych glikolu etylenowego, 30,30% masyowych 2-etyloheksanolu, 64,73% masyowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 4,62% masyowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 13

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-heksylo-1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymuje się miesza-

ninę poreakcyjną zawierającą 0,95% masowych glikolu etylenowego, 29,98% masowych 2-etyloheksanolu, 65,32% masowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 3,75% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 14

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-oktylo-1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 0,89% masowych glikolu etylenowego, 29,39% masowych 2-etyloheksanolu, 65,49% masowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 4,23% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 15

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-butylo-1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-enu. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 0,67% masowych glikolu etylenowego, 29,67% masowych 2-etyloheksanolu, 51,36% masowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 18,3% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 16

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-heksylo-1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-enu. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 0,82% masowych glikolu etylenowego, 31,2% masowych 2-etyloheksanolu, 50,84% masowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 17,14% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 17

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-oktylo-1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-enu. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 1,25% masowych glikolu etylenowego, 33,2% masowych 2-etyloheksanolu, 49,35% masowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 16,2% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 18

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-butylo-1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-enu. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 1,23% masowych glikolu etylenowego, 39,79% masowych 2-etyloheksanolu, 43,86% masowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 15,12% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 19

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-heksylo-1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-enu. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 0,95% masowych glikolu etylenowego, 40,86% masowych 2-etyloheksanolu, 43,10% masowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 15,09% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 20

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-oktylo-1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-enu. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 1,23% masowych glikolu etylenowego, 42,36% masowych 2-etyloheksanolu, 40,67% masowych tereftalanu *bis*(2-etyloheksylu) i 15,74% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 21

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że jako alkohol stosuje się n-oktanol. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej uzyskuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 0,42% masowych glikolu etylenowego, 29,22% masowych 2-etyloheksanolu, 66,56% masowych tereftalanu *bis*(n-oktylu) i 3,8% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 22

Proces prowadzi się jak w przykładzie 2 z tym, że jako alkohol stosuje się n-oktanol. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej uzyskuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 0,72% masowych glikolu etylenowego, 32,48% masowych 2-etyloheksanolu, 61,95% masowych tereftalanu *bis*(n-oktylu) i 4,85% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 23

Proces prowadzi się jak w przykładzie 5 z tym, że jako alkohol stosuje się n-oktanol. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej uzyskuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 1,15% masowych glikolu etylenowego, 29,26% masowych 2-etyloheksanolu, 65,21% masowych tereftalanu *bis*(n-oktylu) i 4,38% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

Przykład 24

Proces prowadzi się jak w przykładzie 9 z tym, że jako alkohol stosuje się n-oktanol. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej uzyskuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą 0,42% masowych glikolu etylenowego, 26,84% masowych 2-etyloheksanolu, 69,76% masowych tereftalanu *bis*(n-oktylu) i 2,98% masowych innych składników. Dalej z mieszaniną poreakcyjną postępuje się jak w przykładzie 1.

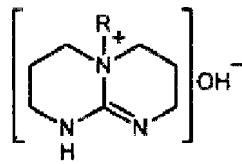
Przykład 25 (porównawczy)

Proces prowadzi się jak w przykładzie 1 z tym, że jako katalizator stosuje się wodorotlenek potasu. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną w postaci zawiesiny. Faza ciekła zawierała 4,02% masowych glikolu etylenowego, 31,92% masowych 2-etyloheksanolu, 43,73% masowych tereftalanu dioktylu i 20,33% masowych innych składników. Uzyskana mieszanina poreakcyjna zawierała dodatkowo około 40% masowych, w stosunku do całości mieszaniny poreakcyjnej, kwasu tereftalowego, który nie przereagował do estru, a który jako nierozpuszczalny w fazie ciekłej musi być wydzielony w postaci osadu.

Zastrzeżenia patentowe

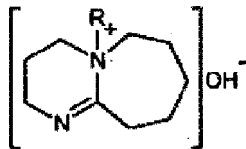
1. Sposób otrzymywania estru kwasu tereftalowego i alkoholu alifatycznego C8 z wykorzystaniem odpadowego poli(tereftalanu etylenu) **znamienny tym**, że mieszaninę odpadowego poli(tereftalanu etylenu) i alifatycznego alkoholu, który zawiera osiem atomów węgla w cząsteczce, poddaje się reakcji transestryfikacji w obecności superzasadowego katalizatora wybranego z grupy obejmującej:
 - bicykliczne pochodne guanidyny,
 - bicykliczne pochodne amidyny,
 - wodorotlenki N-alkilowanych bicyklicznych pochodnych guanidyny, o długości łańcucha alkilowego od C2 do C10,
 - wodorotlenki N-alkilowanych bicyklicznych pochodnych amidyny o długości łańcucha alkilowego od C2 do C10,przy czym udział katalizatora wynosi od 0,1 do 8% masowych w odniesieniu do masy poli(tereftalanu etylenu), a stosunek masowy alkoholu do poli(tereftalanu etylenu) wynosi od 1,2 : 1 do 8 : 1, zaś transestryfikację prowadzi się w reaktorze okresowym, w temperaturze od 120 do 280°C, w czasie od 1 do 10 godzin, a powstający glikol etylenowy usuwa się ze środowiska reakcji przez destylację i uzyskaną tak mieszaninę poreakcyjną przesącza się, w celu usunięcia zanieczyszczeń stałych, a następnie przemywa się roztworem wodorotlenku sodu albo potasu albo amonu o stężeniu od 1 do 15% masowych, w ilości od 1 do 50% masowych w odniesieniu do masy przesączonej mieszaniny poreakcyjnej, po czym przemywa się wodą destylowaną, a następnie z tak oczyszczonej mieszaniny poreakcyjnej oddestylowuje się nadmiar alkoholu i otrzymuje się surowy produkt.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-en.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się 1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-en.

5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-alkilo-1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-enu, w którym łańcuch alkilowy zawiera od 2 do 10 atomów węgla w cząsteczce, o wzorze ogólnym:



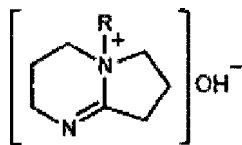
gdzie R = C₂-C₁₀.

6. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-alkilo-1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-enu, w którym łańcuch alkilowy zawiera od 2 do 10 atomów węgla w cząsteczce, o wzorze ogólnym:



gdzie R = C₂-C₁₀.

7. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się wodorotlenek N-alkilo-1,5-diazabicyklo[4.3.0]non-5-enu, w którym łańcuch alkilowy zawiera od 2 do 10 atomów węgla w cząsteczce o wzorze ogólnym:



gdzie R = C₂-C₁₀.

8. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że udział katalizatora mieści się w zakresie od 0,1 do 5% masowych w odniesieniu do masy zastosowanego poli(tereftalanu etylenu).
9. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że proces transestryfikacji prowadzi się w temperaturze z zakresu od 150 do 260°C.
10. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że proces transestryfikacji prowadzi się przez 2 do 8 godzin.
11. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się nadmiar alkoholu w stosunku do poli(tereftalanu etylenu) wynoszący 1,5 : 1-6,0 : 1.
12. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że surowy produkt poddaje się destylacji.