

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244139 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439786**

(22) Data zgłoszenia: **2021.12.08**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.06.12 BUP 24/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.04 WUP 49/2023**

(51) MKP:

C07C 47/02 (2006.01)

C07C 47/19 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**GRUPA AZOTY ZAKŁADY AZOTOWE
KĘDZIERZYN SPÓŁKA AKCYJNA,
Kędzierzyn-Koźle, PL
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ANNA CHROBOK, Zbrośławice, PL
AGNIESZKA SIEWNIAK, Katowice, PL
PIOTR LATOS, Gliwice, PL
JUSTYNA WIĘCŁAWIK, Rudnik Wielki, PL
EWA PANKALLA, Głogówek, PL
URSZULA DOROSZ, Większyce, PL
REGINA MICHALIK, Komorno, PL
EDYTA MONASTERSKA, Głubczyce, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego

PL 244139 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego o wzorze ogólnym 1, mającego zastosowanie jako surowiec do otrzymywania produktów wykorzystywanych w przemyśle farb i lakierów, w przemyśle farmaceutycznym oraz w produkcji tworzyw sztucznych, jako dodatek podnoszący ich jakość.

Jednym z ważnych produktów otrzymywanych z aldehydu hydroksypiwalowego jest glikol neopentytowy (2,2-dimetylo-1,3-propanodiol). Zwykle otrzymuje się go na drodze uwodornienia aldehydu hydroksypiwalowego. Glikol ten jest półproduktem w procesie wytwarzania m.in. żywic alkidowych, poliestrów, poliuretanów, polieterów. Szczególnie ważnym kierunkiem zastosowań glikolu neopentytowego stanowią powłoki proszkowe (H. Kleineberg, M. Eisenacher, H. Lange, H. Strutz, R. Palkovits, Catal. Sci. Technol. 2016, 6, 6057).

Dotychczas znana jest metoda otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego w reakcji aldehydu izomasłowego z formaldehydem na drodze kondensacji krzyżowej. Reakcja jest jednoetapowa, przebiegająca wobec katalizatora. W kondensacji krzyżowej stosowane są zasadowe katalizatory, np. NaOH, KOH, K_2CO_3 , trietyloamina, hydroksylowe czwartorzędowe sole amoniowe. Proces prowadzi się w zakresie temperatur 20–45°C. W wyższych temperaturach mogą zachodzić niepożądane reakcje dalszej kondensacji krzyżowej i reakcji Canizarro. (J. Bathory, O. Repasy, Petrochemia, 1976, 16, 94).

W literaturze można znaleźć niewiele publikacji dotyczących syntezy aldehydu hydroksypiwalowego. Jedną z nich jest praca dotycząca zastosowania hydroksylowej czwartorzędowej soli amoniowej (A. Hashmi, J. Saudi Chem. Soc., 2016, 20, 382), gdzie zastosowano katalizator w ilości 4% molowych w stosunku do formaldehydu w temperaturze 15°C.

W publikacji J. Bathory, O. Repasy, Petrochemia, 1976, 16, 94 opisano użycie standardowych zasadowych katalizatorów organicznych, np. NaOH w temp. 20°C.

Z europejskiego opisu EP1752439A1 znane jest zastosowanie w procesie kondensacji krzyżowej aldehydu izomasłowego i formaldehydu organicznych zasad, tj. trimetyloamina, trietyloamina, tripropyloamina, triisopropyloamina, tributyloamina, triisobutyloamina, N-metylopiperydyna, N-etylopiperydyna, N-metylomorfolina, N-etylomorfolina, N-metylopirolidyna oraz N-etylopirolidyna.

Opisane dotychczas w literaturze zastosowanie organicznych zasad w reakcji kondensacji krzyżowej pomiędzy aldehydem izomasłowym a formaldehydem powoduje powstawanie wielu produktów ubocznych, tj. produktu reakcji Tischenki, glikolu neopentytowego, kwasu mrówkowego i estru glikolu neopentytowego.

Celem wynalazku jest opracowanie ekonomicznego i skutecznego sposobu otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego.

Stwierdzono nieoczekiwanie podczas prowadzonych badań, że można zwiększyć efektywność syntezy aldehydu hydroksypiwalowego poprzez zastosowanie 1,1,3,3-tetraalkiloguanidyny lub 1,1,2,3,3-pentaalkiloguanidyny jako katalizatora.

Sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego o wzorze ogólnym 1 w reakcji kondensacji krzyżowej aldehydu izomasłowego z formaldehydem **polega na tym, że** aldehyd izomasłowy poddaje się reakcji kondensacji krzyżowej z 35 – 40% roztworem formaldehydu, gdzie stosunek molowy aldehydu izomasłowego do formaldehydu wynosi od 1:1 do 4:1, w obecności 0,1 – 100% molowych katalizatora o wzorze ogólnym 2, gdzie R_1, R_2, R_3, R_4 oznacza grupy alkilowe o budowie liniowej i rozgałęzionej C_nH_{2n+1} , gdzie $n = 1 - 18$ w stosunku do formaldehydu, reakcję prowadzi się w temperaturze 273,15 – 373,15 K. w czasie 5 min – 20 godzin, następnie otrzymany z mieszaniny poreakcyjnej aldehyd hydroksypiwalowy oddziela się dodając 10% – 400% masowych aldehydu izomasłowego, warstwę wodną zatęża się, a katalizator zawraca ponownie do kolejnego cyklu reakcyjnego, przy czym warstwę górną zawierającą substraty, produkt oraz produkty uboczne oczyszcza się na drodze ekstrakcji w temperaturze 273,15 – 343,15 K,

Korzystnie w sposobie według wynalazku jako katalizator stosuje się 1,1,3,3-tetraalkiloguanidynę lub 1,1,2,3,3-pentaalkiloguanidynę.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość syntezy aldehydu hydroksypiwalowego bez konieczności stosowania dodatkowych katalizatorów, w relatywnie niskich temperaturach, przy 99% stopniu konwersji formaldehydu, łatwe wydzielanie produktu poprzez rozdział faz oraz zastosowanie bardzo małych ilości katalizatora w stosunku do standardowo stosowanych katalizatorów.

Sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego według wynalazku przedstawiony jest w poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1**Metoda syntezy aldehydu hydroksypiwalowego**

Do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w wkraplacz wprowadza się 72,11 g (1 mol) aldehydu izomasłowego oraz 81,16 g (1 mol) 37% r-ru formaldehydu. Kolbę umieszcza się na termostatowanym mieszadle magnetycznym i utrzymuje się stałą temperaturę 293,15K w trakcie wkraplania 2,30 g (0,02 mola) 1,1,3,3-tetrametyloguanidyny. Kolejno reakcję utrzymuje się przez 1 h w temperaturze 293,15K, po czym rozdziela się fazy w mieszaninie reakcyjnej poprzez dodanie 200 g aldehydu izomasłowego w temperaturze 328,15K. Warstwę zawierającą produkt oczyszcza się przez destylację otrzymując 95% wydajność aldehydu hydroksypiwalowego. Warstwę dolną zawierającą 1,1,3,3-tetrametyloguanidynę oraz nieprzereagowane substraty można po regeneracji użyć ponownie.

Przykład 2**Metoda syntezy aldehydu hydroksypiwalowego**

Do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w wkraplacz wprowadza się 79,32 g (1,1 mol) aldehydu izomasłowego oraz 81,16 g (1,0 mol) 37% r-ru formaldehydu. Kolbę umieszcza się na termostatowanym mieszadle magnetycznym i utrzymuje się stałą temperaturę 293,15K w trakcie wkraplania 5,66 g (0,02 mola) 1,1,3,3-tetraizobutyloguanidyny. Kolejno reakcję utrzymuje się przez 1 h w temperaturze 293,15K, po czym rozdziela się fazy w mieszaninie reakcyjnej poprzez dodanie 150 g aldehydu izomasłowego w temperaturze 328,15K. Warstwę zawierającą produkt oczyszcza się przez destylację otrzymując 95% wydajność aldehydu hydroksypiwalowego. Warstwę dolną zawierającą 1,1,3,3-tetrametyloguanidynę oraz nieprzereagowane substraty można po regeneracji użyć ponownie.

Przykład 3**Metoda syntezy aldehydu hydroksypiwalowego**

Do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w wkraplacz wprowadza się 79,32 g (1,1 mol) aldehydu izomasłowego oraz 81,16 g (1,0 mol) 37% r-ru formaldehydu. Kolbę umieszcza się na termostatowanym mieszadle magnetycznym i utrzymuje się stałą temperaturę 293,15K w trakcie wkraplania 3,43 g (0,02 mola) 2-tert-butylo-1,1,3,3-tetrametyloguanidynę. Kolejno reakcję utrzymuje się przez 1 h w temperaturze 293,15K, po czym rozdziela się fazy w mieszaninie reakcyjnej poprzez dodanie 250 g aldehydu izomasłowego w temperaturze 328,15K. Warstwę zawierającą produkt oczyszcza się przez destylację otrzymując 95% wydajność aldehydu hydroksypiwalowego. Warstwę dolną zawierającą 2-tert-butylo-1,1,3,3-tetrametyloguanidynę oraz nieprzereagowane substraty można po regeneracji użyć ponownie.

Przykład 4**Metoda syntezy aldehydu hydroksypiwalowego**

Do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w wkraplacz wprowadza się 79,32 g (1,1 mol) aldehydu izomasłowego oraz 81,16 g (1,0 mol) 37% r-ru formaldehydu. Kolbę umieszcza się na termostatowanym mieszadle magnetycznym i utrzymuje się stałą temperaturę 293,15K w trakcie wkraplania 2,29 g (0,02 mola) 1,1,2,3,3-pentametyloguanidynę. Kolejno reakcję utrzymuje się przez 1 h w temperaturze 293,15K, po czym rozdziela się fazy w mieszaninie reakcyjnej poprzez dodanie 250 g aldehydu izomasłowego w temperaturze 328,15K. Warstwę zawierającą produkt oczyszcza się przez destylację otrzymując 95% wydajność aldehydu hydroksypiwalowego. Warstwę dolną zawierającą 2-tert-butylo-1,1,3,3-tetrametyloguanidynę oraz nieprzereagowane substraty można po regeneracji użyć ponownie.

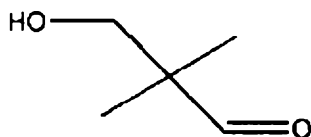
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego o wzorze ogólnym 1 w reakcji kondensacji krzyżowej aldehydu izomasłowego z formaldehydem, **znamienny tym**, że aldehyd izomasłowy poddaje się reakcji kondensacji krzyżowej z 35 – 40% roztworem formaldehydu, gdzie stosunek molowy aldehydu izomasłowego do formaldehydu wynosi od 1:1 do 4:1, w obecności 0,1 – 100% molowych katalizatora o wzorze ogólnym 2, gdzie R_1 , R_2 , R_3 , R_4 oznacza grupy alkilowe o budowie liniowej i rozgałęzionej C_nH_{2n+1} , gdzie $n = 1 - 18$ w stosunku do formaldehydu, reakcję prowadzi się w temperaturze 273,15 – 373,15K, w czasie 5 min – 20 godzin, następnie otrzymany z mieszaniny poreakcyjnej aldehyd hydroksypiwalowy odzienia się dodając 10% – 400% masowych aldehydu izomasłowego, warstwę wodną zateża się, a katalizator zwraca ponownie do kolejnego cyklu reakcyjnego, przy czym warstwę górną

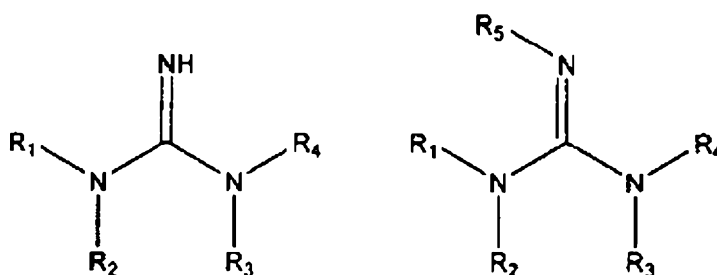
zawierającą substraty, produkt oraz produkty uboczne oczyszcza się na drodze ekstrakcji w temperaturze 273,15 – 343,15K.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się 1,1,3,3-tetraalkilguanidynę lub 1,1,2,3,3-pentaalkiloguanidyny.

Rysunki



Wzór 1



Wzór 2

gdzie:

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 oznacza proton lub grupy alkilowe o budowie liniowej i rozgałęzionej C_nH_{2n+1} , gdzie $n = 1 - 18$