

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **237885**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428213**

(22) Data zgłoszenia: **17.12.2018**

(51) Int. Cl.

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/80 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)

(54)

Sposób otrzymywania ftalanów dialkylowych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

29.06.2020 BUP 14/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

14.06.2021 WUP 12/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANNA CHROBOK, Zbrostawice, PL
KAROL ERFURT, Przegędza, PL
PIOTR LATOS, Niegowonice, PL
KAROLINA MATUSZEK, Gliwice, PL
BARBARA SIWIK, Knurów, PL
ALEKSANDER GRYMEL, Knurów, PL
KATARZYNA POTAJCZUK-CZAJKA,
Kędzierzyn-Koźle, PL
RYSZARD GRZYBEK, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 237885 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania ftalanów dialkilowych mających zastosowanie jako plastyfikatory poprawiające właściwości elastyczne kruchych tworzyw.

Dotychczas znana jest metoda otrzymywania ftalanów dialkilowych w reakcji bezwodnika ftalowego lub kwasu ftalowego z alkoholami, najczęściej 2-etylo-1-heksanolem czy 2-propylo-1-heptanolem. Reakcja jest dwuetapowa, przy czym drugi etap jest reakcją równowagową, przebiegającą wobec katalizatora. W estryfikacji stosowane są kwasowe lub amfoteryczne katalizatory. Spośród kwasowych wyróżniamy kwas siarkowy(VI), kwas metanosulfenowy oraz p-toluenosulfonowy. Proces prowadzi się w zakresie temperatur 140–165°C. W wyższych temperaturach mogą zachodzić niepożądane reakcje degradacji alkoholi do olefin bądź eterów. W reakcji można stosować również nieco niższe ciśnienie, które ułatwia lepsze oddestylowanie azeotropu woda-alkohol. Proces prowadzony jest autokatalitycznie z zastosowaniem temperatury powyżej 200°C, jednakże otrzymuje się wówczas znaczące ilości monoestru, które należy oddzielić z mieszaniny poreakcyjnej. Ponadto możliwe jest również użycie katalizatorów amfoterycznych w postaci związków tytanu i cyny w temperaturze 200°C.

Ftalanów dialkilowych mogą być wytwarzane w procesach ciągłych lub okresowych. Dla procesów okresowych stosuje się reaktory typu zbiornikowego z mieszadłem ze stali nierdzewnej, z którego oddestylowuje się np. azeotrop alkohol-woda. Nadmiarowy alkohol jest odzyskiwany w kolumnach rektyfikacyjnych i zwracany ponownie do reaktora. Ciągły proces prowadzi się w kaskadzie reaktorów przy użyciu amfoterycznych bądź homogenicznych katalizatorów. Po procesie nadmiarowy alkohol zostaje oddestylowany i zwrócony do reaktora. W obu przypadkach otrzymywany ester charakteryzuje się wysoką czystością (*Ullmann's Enc. of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2007).

W literaturze naukowej można odnaleźć doniesienia dotyczące zastosowania do procesu estryfikacji bezwodnika ftalowego z alkoholami kwasowych cieczy jonowych zbudowanych z anionu wodorosiarczanowego $[\text{HSO}_4^-]$ oraz kationu dialkiloimidazoliowego funkcjonalizowanego grupą $-\text{HSO}_3$. Wykazano, że główny wpływ na aktywność cieczy jonowej ma obecność grupy $-\text{HSO}_3$ w kationie. Wprowadzenie takiej grupy kwasowej do kationu jest kosztochłonne. Korzystne warunki prowadzenia reakcji to temperatura 140°C, 15% wagowych katalizatora oraz trzykrotny nadmiar 2-etylo-1-heksanolu w stosunku do bezwodnika ftalowego. Ciecz jonową można zawrócić do reakcji aż ośmiokrotnie zachowując wysoką aktywność katalityczną, dzięki której konwersja bezwodnika ftalowego utrzymuje się na poziomie 95% (H. Li, S. Yu, F. Liu, C. Xie, L. Li, *Catal. Commun.*, 2007, 8, 1759; Z. Yan, G. Hongyun, *Ind. Catal.*, 2008, 16, 53).

W opisach patentowych CN 1903824, CN103752340; WO201516207 przedstawiono zastosowanie w procesie estryfikacji bezwodnika ftalowego z alkoholami kwasowych cieczy jonowych, w tym zbudowanych z anionu wodorosiarczanowego $[\text{HSO}_4^-]$ oraz kationu dialkiloimidazoliowego funkcjonalizowanego grupą $-\text{HSO}_3$.

Znane są kwasowe protonowe cieczy jonowe, które otrzymuje się w wyniku bezpośredniego przeniesienia protonu z kwasu Bronsteda do zasady Bronsteda. Zasadę może stanowić dowolna trzeciorzędowa amina (np. 1-metyloimidazol, trietyloamina), a spośród kwasów najczęściej stosowane są kwas octowy, siarkowy lub trifluorometanosulfonowy. W zależności od molowego udziału kwasu w cieczy jonowej (χ_{HA}), tworzą się mono- di- lub polimeryczne aniony, połączone wiązaniami wodorowymi (K. Matuszek, A. Chrobok, F. Coleman, K. R. Seddon, M. Swadźba-Kwaśny, *Green Chem.*, 2014, 16, 3463; K. M. Johansson, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. Macfarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 2972). Ciecze jonowe na bazie kwasu siarkowego zostały zastosowane w reakcji estryfikacji kwasu octowego 1-butanolem (K. Matuszek, A. Chrobok, F. Coleman, K. R. Seddon, M. Swadźba-Kwaśny, *Green Chem.*, 2014, 16, 3463).

Celem wynalazku jest nowy sposób otrzymywania ftalanów dialkilowych.

Cel ten osiągnięto poprzez zastosowanie protonowych kwasowych cieczy jonowych jako katalizatorów i rozpuszczalników.

Sposób otrzymywania ftalanów dialkilowych o wzorze ogólnym 1, polega na tym, że ftalanów dialkilowych o wzorze ogólnym 1 gdzie R1 i R2 oznaczają alkany liniowe i rozgałęzione $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, cykliczne C_nH_{2n} i aromatyczne, gdzie $n = 1 - 18$ na drodze estryfikacji bezwodnika ftalowego z alkoholami, otrzymuje się w wyniku reakcji estryfikacji bezwodnika ftalowego z alkoholami zawierającymi od 1 do 18 atomów węgla w obecności 0,1 – 500% molowych w stosunku do bezwodnika ftalowego cieczy jonowych o wzorze ogólnym 2, gdzie R oznacza alkany liniowe i rozgałęzione $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, cykliczne C_nH_{2n} i aromatyczne, gdzie $n = 1 - 18$, związki zawierają w swojej strukturze aniony oparte na monomerach,

dimerach i trimerach kwasu siarkowego oraz kationy trialkiloamoniowe, alkiloimidazoliowe, pikolinowe oraz alkilopirolidyniowe, przy czym reakcję prowadzi się przy stosunku molowym alkoholu do bezwodnika ftalowego w zakresie od 1:1 do 20:1 w temperaturze 20–200°C w czasie 5 min – 8 godzin, następnie ftalan dialkilowy z mieszaniny poreakcyjnej ekstrahuje się 1–50 ml octanem etylu, przemycza wodą, suszy i zatęża.

Korzystnie jako alkohole stosuje się alkohole liniowe, rozgałęzione, cykliczne lub aromatyczne.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość syntezy ftalanów dialkilowych bez konieczności stosowania dodatkowych katalizatorów, w relatywnie niskich temperaturach, przy 100% stopniu konwersji bezwodnika ftalowego, oraz łatwe wydzielanie produktu poprzez rozdział faz. Zastosowane do syntezy ciecze jonowe-pełnią jednocześnie rolę rozpuszczalnika i katalizatora reakcji.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1

Metoda syntezy ftalanu di(2-etylo-1-heksylu)

Do kolby okrągłodennej o pojemności 10 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadza się 0.74 g-bezwodnika ftalowego, 1.95 g 2-etylo-1-heksanolu oraz 0.38 g triswodorosiarczuanu 1-metyloimidazoliowego. Całość aparatury zamyka się w atmosferze argonu. Kolbę umieszcza się na termostatowanym mieszadle magnetycznym i ogrzewa się przez 90 min w temperaturze 80°C. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 3 ml octanu etylu i rozdziela się fazy. Fazę górną zawierającą ftalan di(2-etylo-1-heksylu) przemycza się wodą, suszy i zatęża. Otrzymuje się produkt z wydajnością 99%. Warstwę dolną zawierającą ciecz jonową można po regeneracji użyć ponownie.

Przykład 2

Metoda syntezy ftalanu di(2-propylo-1-heksylu)

Do kolby okrągłodennej o pojemności 10 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadza się 0.74 g bezwodnika ftalowego, 2.16 g 2-propylo-1-heksanolu oraz 0.40 g triswodorosiarczuanu trietyloamoniowego. Całość aparatury zamyka się w atmosferze argonu. Kolbę umieszcza się na termostatowanym mieszadle magnetycznym i ogrzewa się przez 90 min w temperaturze 80°C. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 3 ml octanu etylu, rozdziela się fazy. Fazę górną zawierającą ftalan di(2-propylo-1-heksylu) przemycza się wodą, suszy i zatęża. Otrzymuje się produkt z wydajnością 97%. Warstwę dolną zawierającą ciecz jonową można po regeneracji użyć ponownie.

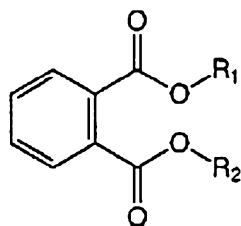
Przykład 3

Metoda syntezy ftalanu dibutyłu

Do kolby okrągłodennej o pojemności 10 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną wprowadza się 0.74 g bezwodnika ftalowego, 1.23 g 1-butanolu oraz 0.29 g biswodorosiarczuanu 2-metopirydyniowego. Całość aparatury zamyka się w atmosferze argonu. Kolbę umieszcza się na termostatowanym mieszadle magnetycznym i ogrzewa się przez 90 min w temperaturze 80°C. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 3 ml octanu etylu, rozdziela się fazy. Fazę górną zawierającą ftalan dibutyłu przemycza się wodą, suszy i zatęża. Otrzymuje się produkt z wydajnością 98%. Warstwę dolną zawierającą ciecz jonową można po regeneracji użyć ponownie.

Zastrzeżenia patentowe

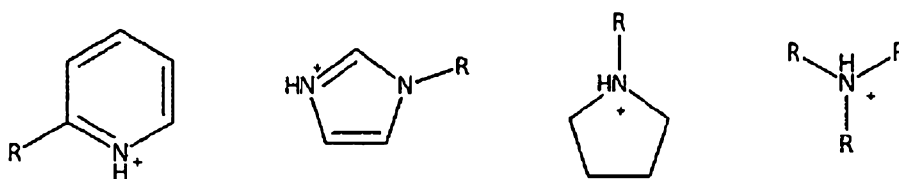
1. Sposób otrzymywania ftalanów dialkilowych o wzorze ogólnym 1, **znamienny tym**, że ftalany dialkilowe o wzorze ogólnym 1 gdzie R1 i R2 oznaczają alkany liniowe i rozgałęzione C_nH_{2n+2} , cykliczne C_nH_{2n} i aromatyczne, gdzie $n = 1 - 18$ na drodze estryfikacji bezwodnika ftalowego z alkoholami, otrzymuje się w wyniku reakcji estryfikacji bezwodnika ftalowego z alkoholami zawierającymi od 1 do 18 atomów węgla w obecności 0,1 – 500% molowych w stosunku do bezwodnika ftalowego cieczy jonowych o wzorze ogólnym 2, gdzie R oznacza alkany liniowe i rozgałęzione C_nH_{2n+2} , cykliczne C_nH_{2n} i aromatyczne, gdzie $n = 1 - 18$, związki zawierają w swojej strukturze aniony oparte, na monomerach, dimerach i trimerach kwasu siarkowego oraz kationy trialkiloamoniowe, alkiloimidazoliowe, pikolinowe oraz alkilopirolidyniowe, przy czym reakcję prowadzi się przy stosunku molowym alkoholu do bezwodnika ftalowego w zakresie od 1:1 do 20:1 w temperaturze 20–200°C w czasie 5 min – 8 godzin, następnie ftalan dialkilowy z mieszaniny poreakcyjnej ekstrahuje się 1–50 ml octanem etylu, przemycza wodą, suszy i zatęża.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohole stosuje się alkohole liniowe, rozgałęzione, cykliczne lub aromatyczne.



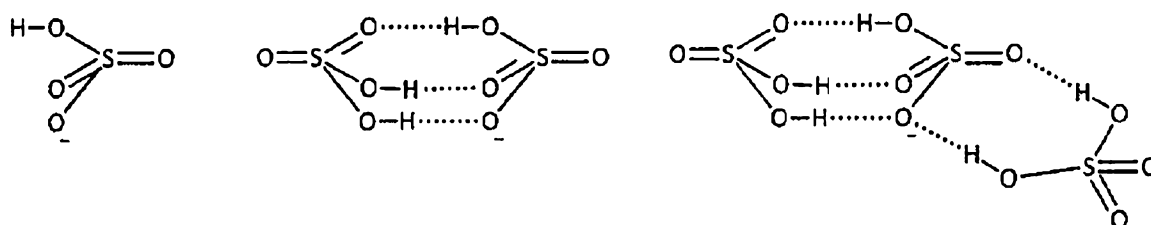
gdzie: R_1 i R_2 to alkany liniowe i rozgałęzione C_nH_{2n+2} , cykliczne C_nH_{2n} i aromatyczne, gdzie $n = 1 - 18$.

Wzór 1

KATIONY



OLIGOMERYCZNE ANIONY



anion wodorosiarczanowy

anion biswodorosiarczanowy

anion triswodorosiarczanowy

Wzór 2