



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 562

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 69/80

(22) Přihlášeno 20 05 87

(21) PV 3644-87.Q

(40) Zveřejněno 10 02 89

(45) Vydáno 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

NOVROCÍK JAN ing. CSc., NOREK JIŘÍ ing., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ,
KOTULKOVÁ SVATAVA, ZÁŠOVÁ, NOVROCÍKOVÁ MARTA ing., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ

(54) Způsob přípravy ftalátových změkčovadel s dokonalejším využitím katalyzátoru

(57) Proces přípravy ftalátových změkčovadel esterifikací ftalanhydridu alkoholu je katalyzován různými druhy katalyzátorů, například katalyzátoru na bázi hydratovaného oxidu titaničitého s přísadkou nebo bez přísadky karborafinu a křemelinu ke zlepšení filtrovatelnosti heterogenního katalyzátoru. Výhodou těchto postupů je možnost několikerého použití odfiltrovaného katalyzátoru v dalších esterifikačních násadách za současného udržení katalytické aktivity katalyzátoru, nevýhodou je poměrně značný objem katalyzátoru, který je nutno odfiltrovat i značný objem vyčerpaného odpadního katalyzátoru, který obsahuje kolem 50 % zbytkového změkčovadla, a je tedy zdrojem poměrně vysokých ztrát výrobku. Tyto nevýhody zmírňuje způsob přípravy ftalátových změkčovadel, jehož podstatou je použití katalyticky aktivní směsi obsahující 2-etylhexanol, rozpuštěný organotitanát a nezreagovaný suspendovaný hydratovaný oxid titaničitý. Tato katalyticky aktivní směs se připraví varem 99,97 až 99,99 % hmotnostních alkoholu s 0,01 až 0,03 % hmotnostními vodní suspenze oxidu titaničitého. Vlastní esterifikace se provede s násadou 20 až 26 % molárních ftalanhydridu, 50 až 55 % molárních alkoholu a 20 až 30 % molárních katalyticky aktivní směsi. Heterogenní katalyzátor separovaný z esteru po vakuovém oddestilování přebytečného alkoholu a strippingem vodní parou se opakovaně použije k přípravě nové esterifikační směsi se zvýšenou katalytickou aktivitou.

Vynález se týká přípravy ftalátových změkčovadel esterifikací ftalanhydridu jednosytnými alkoholy s dokonalejším využitím titanátového katalyzátoru.

Proces přípravy ftalátových změkčovadel esterifikací ftalanhydridu alkoholy je katalyzován různými druhy katalyzátorů. Tyto katalyzátory je možno rozdělit do čtyř skupin: 1. kyseliny (anorganické či organické, např. kyselina sírová či kyselina p-toluen-sulfonová nebo katexové pryskyřice ve vodíkovém cyklu), eventuálně kyselé soli některých vícesytných kyselin, 2. hydroxidy některých kovů (např. hydroxid hlinitý), 3. oxidy některých kovů nebo jejich soli s organickými kyselinami, 4. organotitanáty, organostannáty a organozirkonáty. Nevýhodou prvních tří skupin katalyzátorů je poměrně dlouhá esterifikační doba při zvýšeném přebytku alkoholu vedoucí k nižší kapacitě výrobního zařízení. V poslední době je využívána k danému účelu poslední skupina katalyzátorů, které jsou do reakční směsi vneseny buď přímo, nebo vznikají chemickou reakcí s některou z reakčních složek přímo v esterifikační směsi. Z těchto organokovových sloučenin doznalo největšího rozšíření použití organotitanátů, které jsou předmětem řady vynálezů, např. japonských č. 83 121 245 a 7 976 517, amerického č. 4 007 218 a sovětského č. 790 801, využívajícího navíc promotačních vlastností pyridin-N-oxidu ve směsi s tetra-n-butyltitanátem. Podobného principu katalýzy je využito i v dalších vynálezech (např. sovětském č. 856 451 a japonských č. 7 648 611, 86 106 641 a 048 444), vyznačujících se použitím katalyzátoru obecného vzorce $\text{TiCl}_n(\text{OR})_{4-n}$, kde $n = 0$ až 4. K náhradě přítomného chloru alkokyskupinou odvozenou od alkoholu použitého k esterifikaci dochází zřejmě v průběhu esterifikační reakce vlivem zvýšené teploty, přičemž uvolněný chlorovodík může působit kokatalyticky. Kokatalytického působení organotitanátů s organostannáty je využito ve vynálezech US č. 4 020 120, 4 020 010 a 4 018 708 a japonských č. 7 656 898 a 5 859 945. Jejich výhodou je získání produktu s nízkým číslem kyselosti. Použití dialkyl-bis(tosyloxy)-cínichitanů při esterifikaci je chráněno německým vynálezem č. 3 443 596. Jako esterifikační katalyzátory jsou rovněž používány organotitaničité cheláty chráněné americkým vynálezem č. 4 087 402 a britským č. 1 415 467. Společnou nevýhodou všech těchto sloučenin je jejich snadná hydrolyzovatelnost, hydrolyza je dokončena případnou úpravou esteru stripováním vodní parou. Touto skutečností je pak vymezeno jednorázové použití katalyzátoru připraveného nákladným způsobem a navíc i filtrace nebo vakuová destilace esteru, tyto operace dále prodražují výrobu. Použití další skupiny organotitanátů zčásti tyto nevýhody odstraňuje, tyto sloučeniny mají ve své molekule zabudovanu mono- až polyglykolovou nebo glycerolovou skupinu. Přítomné hydroxylové skupiny zabudované na periférii organotitanátového oligomeru vzniklého reakcí chloridu titaničitého nebo tetraalkyltitanátu se dvou- a vícesytnými alkoholy zřejmě snižují hydrolyzovatelnost během esterifikace, avšak dochází k jejich hydrolyze při stripování vodní parou. Tento typ katalyzátoru je chráněn americkým vynálezem č. 3 047 515. Katalytickou aktivitu se vyznačují i částečně nebo úplně hydrolyzované organotitanáty obecného vzorce $\text{Ti}(\text{OR})_x(\text{OH})_y$ (kde $x + y = 4$), chráněné vynálezy NSR č. 1 593 503 a Japonska č. 7 978 392. Další vynález NSR č. 2 635 662 využívá katalytických vlastností anorganických titanátů alkalických kovů obecného vzorce $\text{M}_2\text{O}(\text{TiO}_2)_n$, kde M je atom kovu alkalického kovu a $n = 0,05$ až 25. Společnou nevýhodou všech těchto uvedených katalyzátorů je jejich vysoká cena, neboť základní surovinou k jejich přípravě je chlorid titaničitý, získávaný nákladným způsobem, zejména pokud jde o energetické nároky a nekoroziivnost výrobního zařízení. Ve vynálezech CS č. 214 216 a 214 550 je naproti tomu chráněno použití podstatně levnějšího katalyzátoru na bázi hydratovaného oxidu titaničitého s přísadkou nebo bez přísadky karborafinu a křemelinu ke zlepšení filtrovatelnosti heterogenního katalyzátoru. Výhodou těchto postupů je kromě nižší ceny katalyzátoru i možnost několikerého použití odfiltrovaného katalyzátoru v dalších esterifikačních nasadách, za současného udržení katalytické aktivity katalyzátoru projevujícího se stejným časovým průběhem esterifikace a z toho vyplývajícími nenarůstajícími energetickými nároky, tedy i udržením výrobní kapacity zařízení. Následná operace za esterifikací, tedy filtrace titaničitého katalyzátoru, je však kritickým článkem limitujícím možnosti vlastního esterifikačního zařízení, neboť je pracovně náročná (zejména pokud jde o manipulaci s odfiltrovaným katalyzátorem), klade značné nároky na konstrukci filtračního zařízení, navíc katalyzátor odpadající z výroby po poklesu jeho aktivity po několika recyklacích s sebou odnáší významné množství esteru, což pak snižuje výtěžek výrobního procesu. Je tedy důležité, aby množství filtrované hmoty katalyzátoru a odpadající z výrobního procesu, vztažené např.

na 1 tunu výrobku, bylo co nejmenší, za současného udržení časového průběhu esterifikace. Další snížení množství katalyzátoru použitého ve vynálezech CS č. 214 216 a 214 550 však toto neumožňuje.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy ftalátových změkčovadel podle vynálezů. Jeho podstatou je použití katalyticky aktivní směsi obsahující 2-etylhexanol, rozpuštěný organotitanát obecného vzorce $Ti(OH)_x(OR)_y$, kde $x + y = 4$, a nezreagovaný suspendovaný $TiO_2 \cdot xH_2O$, kde $x = 4,2$ až $4,5$. Tato katalyticky aktivní směs se připraví varem 99,97 až 99,99 % hmotnostních alkoholu s 0,01 až 0,03 % hmotnostními vodní suspenze oxidu titaničitého. Vlastní esterifikace se provede s násadou 20 až 25 molárních ftalanhydridu, 50 až 55 % molárních alkoholu a 20 až 30 % molárních katalyticky aktivní směsi. Heterogenní katalyzátor separovaný z esteru po vakuovém oddestilování přebytečného alkoholu a stripování vodní parou, s nímž je spojen i rozklad titanátu $Ti(OH)_x(OR)_y$ na $TiO_2 \cdot xH_2O$, se opakovaně použije k přípravě nové esterifikační směsi se zvýšenou katalytickou aktivitou. Před přidáním katalyticky aktivní směsi je vhodné z esterifikační násady zahřátím na 180 až 185 °C vydestilovat 20 až 30 % hmotnostních reakční vody. Ke katalyticky aktivní směsi je možno dále pro zlepšení barvy výsledného esteru přidat 0,15 až 0,50 % hmotnostních karborafinu, případně pro zlepšení filtrovatelnosti 0,15 až 0,50 % hmotnostních křemelin.

Vzhledem k tomu, že analytickým sledováním koncentrace titanu rozpuštěného ve formě organotitanátu a vzniklého z hydratovaného oxidu titaničitého bylo zjištěno, že tato koncentrace je podstatně vyšší než koncentrace $Ti(OR)_4$ nezbytně nutná k dosažení téhož časového průběhu esterifikace, lze využít téhož množství hydratovaného oxidu titaničitého k udržení žádoucího průběhu esterifikace ve větším počtu násad ve srovnání s dosavadním stavem. Postup přípravy ftalátových změkčovadel podle vynálezu umožňuje tedy dokonalejší využití katalytické aktivity rozpuštěného organotitanátu bez snížení kapacity výrobního zařízení, snížení množství diesteru vázaného na katalyzátor odpadající z výroby po několika recyklacích a snížení nároků na filtrační proces. Tento způsob přípravy v sobě slučuje výhody výše uvedených postupů s nákladně předem připravenými organotitanáty s poměrně nízkou cenou hydratovaného oxidu titaničitého, získávaného ve výrobě titanové běloby, protože katalyticky aktivní organotitanát vzniká ve vysoké koncentraci reakcí s jednou z esterifikačních složek.

Praktické provedení způsobu přípravy ftalátových změkčovadel podle vynálezu je patrné z následujících příkladů, z nichž první reprezentuje současný stav.

P ř í k l a d 1

Do esterifikační baňky opatřené míchadlem, teploměrem, vzorkovačem a Dean-Starkovým návstavcem bylo naváženo 370 g ftalanhydridu, 944 g 2-etylhexanolu a 3,3 g katalyzátoru na bázi hydratovaného oxidu titaničitého (suspenze 0,66 g oxidu v 2,64 g vody) a přidavkem 0,8 g křemelinu a 0,8 g karborafinu. Reakční směs byla zahřívána za současného míchání a oddestilování vody (celkem 38 ml) na konečnou teplotu 217 °C po dobu 5 hodin. Vzhledem k tomu, že dosažené konečné číslo kyselosti reakční směsi 5,43 mg KOH/g směsi se dalším 30minutovým zahřevem dále nezměnilo, byla esterifikace ukončena.

P ř í k l a d 2

Navážka 1 000 g 2-etylhexanolu a 20 g suspenze hydratovaného oxidu titaničitého (složení uvedeno v příkladu 1) byla v esterifikačním zařízení popsaném v příkladu 1 zahřívána k varu po dobu 5 hodin, přičemž bylo ve formě azeotropu s alkoholem vydestilováno 12 g vody. Množství 300 ml této katalyticky aktivní směsi bylo vneseno do násady 370 g ftalanhydridu a 693 g 2-etylhexanolu s teplotou 20 až 25 °C a směs esterifikována za současného zahřívání na konečnou teplotu 220 °C, míchání a oddestilování vody po dobu 3,5 hodin, kdy došlo k poklesu čísla kyselosti reakční směsi na 0,08 mg KOH/g. Nezreagovaný alkohol byl potom vakuově oddestilován a jeho stopy z esteru byly odstraněny stripováním vodní parou po dobu 2,5 hodin. Katalyzátor byl z produktu odfiltrován a použit k esterifikaci v příkladu 3. Výtěžek esteru byl 892 g, jeho číslo kyselosti 0,08 mg KOH/g, zbarvení 60 °Hazena.

P ř í k l a d 3

Esterifikace ftalanhydridu 2-ethylhexanolem byla provedena způsobem uvedeným v příkladu 2 s tím rozdílem, že k přípravě nové katalyticky aktivní směsi se použije spojeného katalyzátoru ze čtyř esterifikačních pokusů podle příkladu 2 a 300 ml této nové kataliticky aktivní směsi s teplotou 180 až 185 °C se vnese do esterifikační směsi vyhřáté na 180 až 185 °C, z níž bylo oddestilováno 10 ml esterifikační vody. Esterifikace byla ukončena po 2 hodinách a 15 minutách od přidání katalyticky aktivní směsi, přičemž produkt vykazoval číslo kyselosti 0,08 mg KOH/g. Byl zpracován způsobem uvedeným v příkladu 2, čímž byl získán ester ve stejném výtěžku a se stejnými parametry jako v příkladu 2.

P ř í k l a d 4

Esterifikace ftalanhydridu 2-ethylhexanolem byla provedena způsobem uvedeným v příkladu 2 s tím rozdílem, že 1 200 ml katalyticky aktivní směsi, do níž bylo přidáno 3 g karborafinu a 3 g křemeliny, bylo rozděleno stejným dílem do 6 esterifikačních zařízení popsaných v příkladu 1, z nichž v každém byla předložena ná sada 370 g ftalanhydridu a 777 g 2-ethylhexanolu. Esterifikace byla ukončena po 4 hodinách s číslem kyselosti reakční směsi 0,06 mg KOH/g. Byl získán produkt ve stejném výtěžku a se stejnými parametry jako v příkladu 2, separovaný katalyzátor z jednotlivých pokusů byl spojen a použit k přípravě nové katalyticky aktivní směsi podle příkladu 2.

P ř í k l a d 5

Esterifikace ftalanhydridu 2-ethylhexanolem byla provedena způsobem uvedeným v příkladech 2 až 4 s tím rozdílem, že katalyticky aktivní směs byla připravena varem hydratovaného oxidu titaničitého s 2-ethylhexanolem po dobu 90 minut. Esterifikace byla ukončena po 3,5 hodinách poklesem čísla kyselosti reakční směsi na hodnotu 0,08 mg KOH/g. Byl získán ester ve stejném výtěžku a se stejnými parametry jako v příkladu 2.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy ftalátových změkčovadel esterifikací ftalanhydridu jednosytnými alkoholy s dokonalejším využitím titanátového katalyzátoru, vyznačující se tím, že se připraví katalyticky aktivní směs, varem 99,97 až 99,99 % hmotnostních alkoholu s 0,01 až 0,03 % hmotnostními suspenze hydratovaného oxidu titaničitého po dobu 1,5 až 5 hodin za současného oddestilování vody ve formě azeotropu, v množství 20 až 30 % molárních se tato katalyticky aktivní směs použije jako součást esterifikační ná sady, kterou tvoří dále 20 až 26 % molárních ftalanhydridu a 50 až 55 % molárních alkoholu, a po provedené esterifikaci se přebytečný alkohol vakuově oddestiluje, rozpuštěný organotitanát se zhydrolyzuje během stripování zbytků alkoholu vodní parou a katalyzátor se k opakovanému použití oddělí filtrací.

2. Způsob přípravy ftalátových změkčovadel podle bodu 1, vyznačující se tím, že se esterifikační ná sada před přidáním 20 až 30 % molárních katalyticky aktivní směsi zahřeje na 180 až 185 °C a vydestiluje se přitom 20 až 30 % hmotnostních reakční vody.

3. Způsob přípravy ftalátových změkčovadel podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se ke katalyticky aktivní směsi přidá od 0,29 do 0,31 % hmotnostních křemeliny a stejné množství karborafinu.