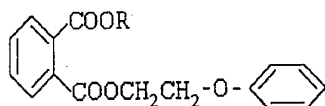


ROMANIA OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	BREVET DE INVENȚIE ⁽¹⁹⁾ RO ⁽¹¹⁾ 104392 (12) DESCRIEREA INVENȚIEI	
(21) Cerere de brevet nr.: 147073 (22) Data înregistrării : 07.03.91 (61) Complementară la invenția brevet nr. : (45) Data publicării : 10.09.93	(51) Int. Cl. ⁴ : C 07 C 69/82; C 08 K 5/10	
(86) Cerere internațională(PCT) nr.: data: (87) Publicarea cererii internaționale nr.: data: (89)	(30) Prioritate : (32) Data : (33) Țara : (31) Certificat nr.	
(71) Solicitant; (72) Inventator: dr.ing.Mirci Liviu Eduard, Timișoara, județul Timiș (73) Titular: "SOLVENTUL" S.A., Timișoara, județul Timiș		

**(54) Esteri micști ai acidului *O*-ftalic și procedeu
de obținere a acestora**

(57) Rezumat

Invenția se referă la esteri micști ai acidului *o*-ftalic, utilizați ca plastifianți speciali pentru policlorura de vinil, având structura chimică definită prin formula generală:



în care substituentul R, reprezintă un radical *n*-butil (C4) sau un radical 2-etil-hezil (C 2-6), temperatura critică de solvire (T.C.S.) fiind de 112...113°C respectiv de 113...114°C și cuplul

maxim de gelifiere, din plastograma Brabender fiind de 29,4 Nm, respectiv de 27,5 Nm, care se obțin prin reacția de esterificare a acidului *o*-ftalic, cu amestec molecular format din fenol etoxilat și alcool *n*-butilic sau 2-etil-hexanol, componenta alcoolică fiind luată în exces de 3...20%, de preferință 5...10%, în prezența unui catalizator acid, cu eliminarea apei rezultate din reacție sub formă de amestec azeotrop cu solvenți aromatici ca antrenanți, urmată de separare, purificare și decolorare cu cărbune activ.

Invenția se referă la Esterii micști ai acidului *o*-ftalic, utilizați ca plastifianți speciali pentru policlorura de vinil și la un procedeu de obținere a acestora.

Acțiunea de plastifiere a aesterilor acidului *o*-ftalic asupra PVC-ului este bine cunoscută în domeniul polimerilor, dibutil-ftalatul și di-2-etilhexil ftalatul, fiind cei mai reprezentativi plastifianți primari din această clasă.

Este cunoscută utilizarea unor esteri micști ai acidului ftalic cu alcoolul benzilic și cu alcoolul *n*-butilic, cum ar fi butil-benzil-ftalatul, care este cunoscut sub diverse denumiri ca de exemplu: Santicizer 160, Unimoll BB, Sicol 160, la obținerea produselor din PVC pe suport, cu asigurarea controlului și reglării judicioase a produsului de formare și întărire a pereților microcelulelor.

Produsul, prezintă dezavantajul că nu poate acoperi întregul domeniu de solicitări pe care direcțiile aplicative le impun și că, pentru obținerea lui, este necesar alcoolul benzilic ca materie primă, produs deficitar, greu accesibil.

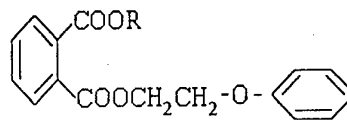
Este cunoscut, de asemenea, un procedeu de esterificare continuă a anhidridei ftalice cu alcooli $C_6...C_{10}$, în cataliză acidă, în trei trepte la temperatura de 170...230°C și la o valoare a presiunii descrescătoare de la 0,7 bari la 0,1 bari, urmată de purificare prin devolatilizare și neutralizare, menținând un timp de contact scurt care prezintă dezavantajul că au un domeniu de utilizare restrâns.

Scopul invenției este de a spori gama sortimentală de plastifianți speciali pentru PVC și de a lărgi domeniul de utilizare a acestora.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este stabilirea reactanților, a proporțiilor lor și a condițiilor de desfășurare a reacției și a prelucrării produsului final, astfel încât, să se obțină compuși chimici noi, cu structura complexă cu un quantum de polaritate și capacitate flexibilizatoare mărită, asigurându-se îndeplinirea dezideratului de multifuncționalitate, cu controlul și reglarea judicioasă

să a produsului de formare și întărire a microcelulelor de PVC expandat.

Produsele, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că, au structura chimică definită prin formula generală:



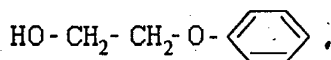
în care substituentul R, reprezintă un radical *n*-butil (C4) sau un radical 2-etil-hexil (C 2-6), temperatura critică de solvire (TCS) fiind de 112...113°C, respectiv de 113...114°C și cuplul maxim de gelifiere din plastograma Brabender fiind de 29,4 Nm, respectiv de 27,5 Nm, care se obțin prin reacția de esterificare a anhidridei ftalice cu un amestec echimolecular format din fenol etoxilat și un alcool alifatic monohidroxilic, ales dintre alcoolul *n*-butilic sau 2-etil-hexanol, componenta alcoolică fiind luată în exces de 3...20%, de preferință 5...10%, catalizatorul acid fiind ales dintre acidul sulfuric, acidul benzen-sulfonic sau acidul *p*-toluen-sulfonic, luat în proporție gravimetrică de 1...3% de preferință 1%, față de componenta acidă, la temperatura de 175...180°C și presiunea normală, solventul aromatic fiind ales dintre benzen, toluen sau xileni, luat în proporție gravimetrică de 1/4...1/1, de preferință 1/4...1/3, față de componenta acidă, separarea fiind realizată prin distilarea excesului de solvent și de alcooli și purificarea prin neutralizare, spălare, devolatilizare sub vid de 8...10 mm col Hg pînă la o temperatură de blaz de 235...245°C și decolorare cu cărbune activ.

Se dau în continuare 4 exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1. Într-un balon cu trei gîturi de 1000...2000 ml, prevăzut cu termometru, agitator și refrigerent de reflux la care s-a adaptat un cap Dean-Stark pentru extragere-separarea apei, se introduc 1,5 moli (222 g) anhidridă ftalică, 1,5 moli (111 g) alcool *n*-butilic, 1,5 moli (207 g) fenol etoxilat, 6 g acid *p*-toluen sulfonic și 50 ml toluen.

Caracteristici fenol etoxilat:

- formula brută $C_8H_{10}O_2$;
- formula moleculară



- masa moleculară $M=138$;
- densitatea $d_{20} = 1,1099 \text{ g/cm}^3$;
- indice de refracție $n_D = 1,5380$.

În partea de extragere a apei, din capul Dean-Stark, se introduc de asemenea, 10...12 ml toluen.

Se pornește agitarea și încălzirea la fierbere (reflux) a amestecului de reacție, cu extragerea celor 27 ml de apă care rezultă teoretic, pe parcursul a 2...4 h, temperatura mesei de reacție crescând pe acest parcurs de la circa 100°C la $175\text{...}180^\circ\text{C}$ spre final; la mijlocul intervalului se introduc suplimentar 5% din masa fiecărui alcool adică 5 g alcool *n*-butilic și 10 g fenol etoxilat pentru a se asigura desăvârșirea reacției.

După aceea se îndepărtează toluenul, iar plastifiantul brut se spală cu soluții diluate de carbonați alcalini la cald, apoi repetat cu apă demineralizată (tot la cald), se devolatilizează în vid pe o instalație clasică, formată dintr-un balon de 1000 ml, cu două gâturi prevăzut cu cap Claisen, refrigerent și racord la vid, la un vid de 8... 10 mm col Hg la o temperatură din blaz de $235\text{...}245^\circ\text{C}$ și se purifică prin decolorare cu cărbune activ la cald și filtrarea repetată.

După purificare se obține un ester mixt statistic, având următoarele caracteristici fizico-chimice:

- formula brută $C_{20}H_{22}O_5$;
- masa moleculară $M=342$;
- densitatea $d_{20}^{20} = 1,1477 \text{ g/cm}^3$;
- indicele de refracție $n_D^{20} = 1,5437$;
- indicele de aciditate 0,30 mg KOH/g;
- indicele de saponificare teoretic = 328,13;
- indicele de saponificare analitic = 332,43 mg KOH/g.

Toluenul ca solvent poate fi introdus, în amestecul de reacție, în cantitate de 50...175 ml. Cele mai bune rezultate se obțin prin utilizarea unei cantități de

50...60 ml toluen.

În locul toluenului, ca solvent se poate utiliza de asemenea, benzenul sau xilenii, luați în aceeași cantități.

- 5 Acidul *p*-toluen-sulfonic, utilizat drept catalizator acid, poate fi introdus în cantitate de 2,2...7 g de preferință 2,2...2,5 g.

- 10 În locul acidului *p*-toluen-sulfonic se poate utiliza, de asemenea, acidul sulfuric sau acidul benzen-sulfonic, luați în aceeași cantitate.

- 15 **Exemplul 2.** În instalația prezentată la exemplul 1, se introduc 1,5 moli (222 g) anhidridă ftalică, 1,6 moli (118,5 g), alcool *n*-butilic, 1,6 moli (221 g) fenol etoxilat, 4g acid sulfuric și 55 ml benzen. În partea de extracție a apei, din cazul Dean-Stark, se introduc 10...12 ml benzen după care se procedează la fel ca în exemplul 1. După purificare, esterul mixt statistic obținut are caracteristicile fizico-chimice date la exemplul 1.

- 25 **Exemplul 3.** În instalația prezentată la exemplul 1, se introduc 1,5 moli (222 g) anhidridă ftalică, 1,5 moli (195 g) 2-etil-hexanol, 1,5 moli (207 g) fenol etoxilat, 6,5 g acid benzen sulfonic și 60 ml xilen. În partea de extracție a apei, din capul Dean-Stark, se introduc 10...12 ml xilen după care se procedează exact ca în exemplul 1. După purificare, esterul mixt statistic obținut are următoarele caracteristici:

- 30 - formula brută = $C_{24}H_{30}O_5$;
- 35 - masa moleculară, $M = 398$;
- densitatea $d_{20}^{20} = 1,0867 \text{ g/cm}^3$;
- indicele de refracție $n_D^{20} = 1,5286$;
- indicele de aciditate = 0,29 mg KOH/g;
- indicele de saponificare teoretic/analitic = 281,85/292,69 mg KOH/g;

- 40 **Exemplul 4.** În instalația prezentată la exemplul 1, se introduc 1,5 moli (222 g) anhidridă ftalică, 1,7 moli (221 g) 2-etil-hexanol, 1,7 moli (235 g) fenol etoxilat, 7 g acid *p*-toluen sulfonic și 70 ml toluen. În partea de extracție a apei, din capul Dean-Stark, se introduc 10...12 ml toluen după care se procedează ca la exemplul 1.

- 50 După purificare esterul mixt statistic obținut are caracteristicile fizico-chimice

indicate la exemplul 3.

În locul toluenului, drept solvent aromatic, poate fi introdus în amestecul de reacție, la fel ca la exemplul 1, benzenul sau xilenii, în cantitate de 50...175 ml.

În locul acidului *p*-toluen-sulfonic, poate fi folosit, la fel ca la exemplul 1, acidul sulfuric sau acidul *p*-toluen sulfonic, luați în aceeași cantitate.

Caracteristicile de gelifiere pe paste PVC se determină, în conformitate cu uzanțele internaționale pe un plastograf Brabender, tip PL/3S folosind receptura standard, adică PVC (suspensie, KW=67), (100:3) g plastifiant (50:3) g, stearat bazic de plumb (0,6:3) g, turație 50 rpm, cuva de 50 cm³, domeniul de măsură (1:5)x5 și la o temperatură de 150°C.

Temperatura critică de solvire (criteriul TSC) s-a determinat cu ajutorul microscopului Boetius (cu masă încălzitoare), folosind un PVC suspensie Kw=67, în concordanță cu DIN 53408-67.

În scopul măsurării eficienței și permanenței se prepară un compound tipizat conform recepturii: 100 părți PVC (sus-

pensie, Kw-67), 50 părți plastifiat, 2 părți stearat de Ba-Cd, prin vâlțuire încă 5 minute după prinderea pe valț, la o temperatură de 160/165°C și un coeficient de fricțiune de 1:1,2. Folia brută s-a adus la dimensiunile impuse adică la 200x200 mm și grosime de 1 mm, prin presare cu 47...50 kgf/cm² la 165/170°C timp de 5 min, după o preîncălzire de 10 min și o răcire în presă de 10...20 min până la 50°C.

Modul de pregătire a epruvetelor se face conform STAS 6642-73 duritatea Shore A conform STAS 8643-70 cu determinarea rigidității la torsiune funcție de temperatură STAS 9594-74 (Metoda Clash-Berg) a comportării la agenți chimici conform STAS 5690-80 și STAS 6339-80, a comportării la migrare conform STAS 6807-63 și a produselor volatile față de cărbune activ conform STAS 6216-80.

În tabelul 1 se dau valorile acestor teste: pentru o mai bună încadrare și comparare, se rulează în paralel un butil-benzil-ftalat adică un Santicizer 160, iar pentru unele teste și un di-2-etil-hexil-ftalat.

Tabelul 1

Valorile încercărilor de caracterizare a proprietăților specifice de plastifiant

Determinare	Ftalat de fenol etoxilat și butanol	Ftalat de fenol etoxilat și 2-etilhexanol	Butil-benzil-ftalat (BBP) Santicizer 160	Di-2-etil-hexil-ftalat (DOP)
Puterea de gelifiere (Plastograma Brabender)				
-cuplul maxim, Nm	29,4	27,5	29,65	24,3
-timp atingere cuplu maxim, s	20	15	10	20
Criteriul TCS, °C	112...113	113...114	99...100	117...118
Duritatea 3" Shore, °Sh 10"	91 89	90 88	83 81	83,5 81,5
Comportarea mecanică				
-modul la 100% alungire, kgf/cm ²	162,9	149,4	122,8	102
-alungirea la rupere, %	192	237	207	198
-rezistența la rupere, kgf/cm ²	227,3	228,6	205,6	159

Tabelul 1 (continuare)

Determinare	Ftalat de fenol etoxilat și butanol	Ftalat de fenol etoxilat și 2-etilhexanol	Butil-benzil-ftalat (BBP) Santicizer 160	Di-2-etil-hexil-ftalat (DOP)
Comportarea la frig (Testul Clash-Berg) °C				
- 931 Mpa (T_F)	-25	-29	-27	-34
- 310 Mpa (T_S)	+3	-2	-6	-19
- 69 Mpa	-	-	-	+1,5
Migrare cauciuc 70°C/24 h - %	0,81	0,4	1,7	1,89
Volatile - 100°C/24 h %	2,07	0,616	1,2	0,31
Stabilitatea față de apă				
- absorbție + %	0,18	0,17	0,20	0,11
- extracție - %	0,078	0,072	0,079	0,08

Produsele, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- au calități echivalente sau superioare plastifianților speciali pentru PVC, cunoscuți;

- se obțin cu randamente mari, apropiate de cele teoretice;

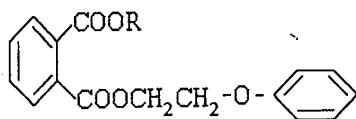
- se obțin prin utilizarea unor materii prime ușor accesibile, cu consumuri energetice reduse;

- se obțin produse unitare, cu un grad avansat de puritate;

- se obțin la instalații clasice, existente în industria chimică și petrochimică.

Revendicări

1. Esteri micști ai acidului *p*-ftalic, caracterizați prin aceea că, au structura chimică definită prin formula generală:



în care substituentul R, reprezintă un radi-

cal *n*-butil (C 4) sau un radical 2-etil-hexil (C 2-6), temperatura critică de solvire (TCS) fiind de 112...113°C respectiv 113...114°C și cuplul maxim de gelifiere din plastograma Brabender fiind de 29,4 Nm, respectiv de 27,5 Nm.

2. Procedeu de obținere a esterilor micști ai acidului *o*-ftalic, conform revendicării 1, prin reacția de esterificare, cu eliminarea apei sub formă de amestec azeotrop, cu solvenți aromatici ca antrenanți, în prezența unui catalizator acid, urmată de separarea produsului brut și purificare, caracterizat prin aceea că reacția are loc între anhidrida ftalică și un amestec echimolecular format din fenol etoxilat și un alcool alifatic monohidroxilic, ales dintre alcoolul *n*-butilic sau 2-etil-hexanol, componenta alcoolică fiind luată în exces de 3...20%, de preferință 5...10%, catalizatorul acid fiind ales dintre acidul sulfuric, acidul benzen-sulfonic sau acidul *p*-toluen-sulfonic, luat în proporție gravimetrică de 1...3%, de preferință 1%, față de componenta acidă, la temperatura de 175...180°C

și presiunea normală, solventul aromatic fiind ales dintre benzen, toluen sau xileni, luat în proporție gravimetrică de 1/4...1/1, de preferință 1/4...1/3, față de componenta acidă, separarea fiind realizată prin dis-

5

tilarea excesului de solvent și de alcooli și purificarea prin neutralizare, spălare, devolatilizare sub vid de 8...10 mm col Hg până la o temperatură de 235...245°C și decolorare cu cărbune activ.

(56)Referințe bibliografice

Brevet RO nr.67904

Președintele comisiei de invenții: ing.Marin Elena
Examinator: ing.Ioanișescu Traian