



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată  
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **92-01640**

(22) Data de depozit: **31.12.1992**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:  
**30.06.1994** BOPI nr. 6/1994

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:  
**30.05.2000** BOPI nr. 5/2000

(45) Data eliberării și publicării brevetului:  
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:  
Nr.

(62) Divizată din cererea:  
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:  
Nr.

(87) Publicare internațională:  
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**EP 0114 330**

(71) Solicitant: **S. C. "AZOMUREȘ" S.A., TÂRGU MUREȘ, RO;**

(73) Titular: **S. C. "AZOMUREȘ" S.A., TÂRGU MUREȘ, RO;**

(72) Inventatori: **COMAN FELICIA, TÂRGU MUREȘ, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A CLORURII ACIDULUI  
2,4-DI-*tert*-PENTIL FENOXI- $\alpha$ -BUTIRIC**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de obținere a clorurii acidului 2,4-di-*tert*-pentil-fenoxi- $\alpha$ -butiric, prin care se spală 2,4-di-*tert*-pentil-fenolul brut de concentrație 67 % cu o soluție metanolică de KOH, *n*-hexan și apă, se extrage cu toluen sarea de potasiu a 2,4-di-*tert*-pentil-fenolului, care se spală cu H<sub>2</sub>O și HCl de concentrație 10%, se tratează 2,4-di-*tert*-pentil-fenolul obținut de concentrație 97% cu NaOH solid, într-un raport molar de 1: 1,1 în mediu de toluen la reflux și se elimină apa rezultată din reacție prin distilare azeotropă. Soluția de 2,4-di-*tert*-pentil-fenoxid de sodiu, obținută, se tratează cu  $\alpha$ -brombutirat de etil, la reflux,

după care se concentrează esterul obținut, prin distilarea toluenului, și se tratează cu o soluție metanolică de KOH, la reflux, timp de 24 h. Se acidulează apoi sarea de potasiu a acidului 2,4-di-*tert*-pentil-fenoxi- $\alpha$ -butiric cu HCl concentrat, la reflux, se dizolvă soluția conținând acidul 2,4-di-*tert*-pentil-fenoxi- $\alpha$ -butiric în CCl<sub>4</sub>, care se usucă pe Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidru, și se tratează cu SOCl<sub>2</sub>, într-un raport molar acid: SOCl<sub>2</sub> de 1: 2,7, la reflux, timp de 5 h, iar în final, se separă produsul obținut prin distilarea solventului și a excesului de SOCl<sub>2</sub>, sub forma unui lichid vâscos, de concentrație 86%.

Revendicări: 1

RO 115722 B



Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a clorurii acidului 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxi- $\alpha$ -butiric, produs folosit în industria materialelor fotosensibile la obținerea cuplanților de culoare.

5 Se cunosc procedee de obținere a acizilor 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxi-carboxilici, pornind de la 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxidul de sodiu și halogeno-acizi.

Astfel, este cunoscut un procedeu de preparare a halogenurilor acizilor carboxilici, prin reacția unei halogenuri de alchil sau aril cu monoxid de carbon la temperatura de 350 ... 575°C, la presiuni de 1 ... 300 bari, în prezența unui sistem catalitic conținând cel puțin un metal nobil (**EP 0114330 A1**).

10 Aceste procedee prezintă următoarele dezavantaje :

- se folosește sodiu metalic, ceea ce face ca reacția să fie violentă ;
- se utilizează cantități mari de solvent, în raport în greutate de 3 : 1 față de reactant ;

15 - pentru purificarea produsului final este necesară purificarea intermediarilor prin distilări fracționate, la temperaturi ridicate și vid înaintat.

Problema pe care o rezolvă invenția este realizarea unui produs de puritate avansată, care să permită obținerea unor cuplanți de culoare.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că se spală 2,4-*di-tert*-pentilfenol brut de concentrație 67 % cu o soluție metanolică de KOH, *n*-hexan și apă, se extrage sarea de potasiu a 2,4-*di-tert*-pentil-fenolului cu toluen, se spală cu H<sub>2</sub>O și HCl de concentrație 10 %, se tratează 2,4-*di-tert*-pentilfenolul de concentrație 97 % rezultat cu NaOH solid, în raport molar de 1 : 1,1, într-un mediu de toluen, la reflux, se elimină apa rezultată din reacție prin distilare azeotropă, se tratează soluția de 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxid de sodiu rezultată cu  $\alpha$ -brombutirat de etil, se concentrează esterul obținut prin distilarea toluenului, apoi se tratează cu soluție metanolică de KOH la reflux timp de 24 h, se acidulează sarea de potasiu a acidului 2,4-*di-tert*-pentilfenoxi- $\alpha$ -butiric cu HCl concentrat, se dizolvă soluția conținând acidul 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxi- $\alpha$ -butiric cu CCl<sub>4</sub>, se usucă pe Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidru și se tratează cu SOCl<sub>2</sub> într-un raport molar acid SOCl<sub>2</sub> de 1 : 2,7 la reflux, timp de 5 h, iar, în final, se separă produsul rezultat, prin distilarea solventului și a excesului de SOCl<sub>2</sub>, sub forma unui lichid vâscos de concentrație 86 %.

Prin aplicarea procedeeului conform invenției se obțin următoarele avantaje :

- produsul rezultat prezintă caracteristici tehnice adecvate utilizării într-o cantitate mare în industria materialelor fotosensibile ;

35 - la faza de obținere a 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxidului de sodiu se folosește hidroxid de sodiu în locul sodiului, iar îndepărtarea apei de reacție se efectuează prin distilare azeotropă cu toluen (mediu de reacție) ;

- se înlătură purificarea intermediarilor prin distilări fracționale ;

40 - clorura acidului 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxi- $\alpha$ -butiric rezultă direct din sinteză (fără separarea acidului care, sub formă de ceară, înglobează 20 ... 30 % apă și necesită măcinarea într-o moară cu bile, urmată de uscare la presiune redusă peste CaCl<sub>2</sub> anhidru).

În continuare se dă un exemplu de realizare a invenției .

45 2,4-*di-tert*-pentil-fenolul brut este un amestec de izoamilene, *p-tert*-pentil-fenol, 2,4-*di-tert*-pentil-fenol și 2,4,6-*tri-tert*-pentil-fenol, fiind necesară purificarea lui.

Într-o pâlnie de separare cu capacitate de 2 l, se introduc 300 ml 2,4-*di-tert*-pentil fenol de concentrație 67 % și o soluție metanolică de hidroxid de sodiu preparată astfel : într-un pahar Bezelius de 500 ml se dizolvă 108 g KOH în 92 ml apă ; se răcește soluția la 25 ... 30°C și apoi se adaugă 228 ml metanol; se introduce soluția astfel

obținută în pâlnia de separare.

50

Cele două soluții se agită bine în pâlnia de separare, obținându-se astfel sarea de potasiu a 2,4-*di-tert*-pentil-fenolului și *p-tert*-pentil-fenolului, 2,4,6-*tri-tert*-pentil-fenolul nu formează fenoxid și se îndepărtează prin spălarea soluției din pâlnia de separare cu eter de petrol sau *n*-hexan astfel : în pâlnia de separare se adaugă 240 ml eter de petrol sau *n*-hexan. Se agită bine și se lasă în repaus pentru separare timp de 30 min. Se

55

îndepărtează stratul superior care conține 2,4,6-*tri-tert*-pentil-fenolul. Operația se repetă de 3 ori, îndepărtându-se de fiecare dată stratul superior. Solventul folosit la spălare se recuperează prin distilare și se folosește la o nouă spălare sau în alte scopuri.

Stratul inferior se diluează cu un volum dublu de apă, care dizolvă sarea de potasiu a *p-tert*-pentil-fenolului și sarea de potasiu a 2,4-*di-tert*-pentil-fenolului se extrage cu 100 ml toluen.

60

Se îndepărtează stratul apos inferior, iar stratul toluenic se spală succesiv cu 100 ml HCl 10 %, 500 ml H<sub>2</sub>O, 100 ml HCl 10 %, 500 ml H<sub>2</sub>O, 100 ml HCl 10 % și apă până la un pH neutru.

65

Stratul toluenic superior se usucă pe Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și se analizează prin gaz-cromatografie cu concentrația minimă de 97 %.

Soluția toluenică uscată și filtrată se introduce într-un balon cu capacitatea de 2 l, prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent, prevăzut cu un sistem de separare a fazelor pentru distilarea azeotropă, și cu pâlnie de picurare.

70

Peste soluția din balon se adaugă 240 ml toluen și 34 g hidroxid de sodiu solid, în raport molar 2,4-*di-tert*-pentil-fenol : hidroxid de sodiu de 1 : 1,1.

Se încălzește amestecul la reflux și se menține la reflux, cu separarea concomitentă a apei rezultată din reacție, până ce se elimină toată apa, timp de aproximativ 24 h.

75

După ce se elimină apa, la temperatura de reflux, timp de 30 min se adaugă prin picurare 160 g  $\alpha$ -brom-butarat de etil cu concentrație minimă de 97 %.

După terminarea adăugării reactivului prin picurare, se continuă refluxul timp de 1 h, apoi se răcește amestecul de reacție până la temperatura de 10°C și se spală de 2 ori cu câte 200 ml HCl 2,5 %.

80

Spălarea se efectuează într-o pâlnie de separare cu capacitate de 5 l. După fiecare spălare, se îndepărtează stratul inferior apos. Stratul superior se spală cu apă până la pH neutru.

Soluția toluenică spălată se concentrează prin distilarea toluenului, obținându-se esterul etilic al acidului 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxi- $\alpha$ -butiric, concentrația minimă de 80 % se determină prin analiza prin gaz-cromatografie. În balonul prevăzut cu agitator și refrigerent de reflux, peste esterul obținut, se introduc: 240 ml soluție metanolică de KOH preparată astfel : într-un pahar Berzelius cu capacitate de 500 ml se dizolvă 72 g KOH în 60 ml apă; se răcește soluția până la o temperatură de 25 ... 30°C și se adaugă 160 ml metanol. După adăugarea soluției metanolice de KOH în balon, amestecul de reacție se refluxează timp de 2 h, apoi se îndepărtează metanolul prin distilare.

85

90

Se obține soluția caldă a sării de potasiu a acidului 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxi- $\alpha$ -butiric, care se acidulează cu HCl concentrat astfel : în balon se introduc 200 ml HCl concentrat și se refluxează soluția timp de 1 h, sub agitare. Apoi, se opresc încălzirea și agitarea și se lasă amestecul în repaus pentru separare timp de 10 min.

95

Se îndepărtează stratul inferior, iar peste cel superior se mai adaugă 200 ml HCl concentrat și se mai refluxează timp de 1 h, sub agitare. Se opresc agitarea și încălzirea și se lasă în repaus pentru separare, îndepărtându-se stratul inferior.

100 Stratul superior cald format din acid 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxi- $\alpha$ -butiric se spală cu apă având o temperatură de 60 ... 70°C, până la pH neutru.

După ultima spălare, stratul superior se răcește la temperatură de 25 ... 30°C și se dizolvă în 300 g tetraclorură de carbon și se usucă peste 40 g sulfat de sodiu anhidru timp de 12 h.

105 Se filtrează soluția și se introduce într-un balon cu capacitatea de 2 l, prevăzut cu agitator și refrigerent de reflux având tub cu clorură de calciu.

Peste soluția în CCl<sub>4</sub> a acidului 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxi- $\alpha$ -butiric se introduc, sub agitare, 164 g clorură de tionil în raport molar acid : clorură de tionil de 1 : 2,7 și 5 ml N,N-dimetil-formamidă.

110 Amestecul de reacție se refluxează timp de 5 h, apoi solventul și excesul de clorură de tionil se îndepărtează prin distilare la presiune redusă.

Se obțin 240 g de clorură a acidului 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxi- $\alpha$ -butiric, care este un lichid vâscos, de culoare brun-închis, cu concentrație de minimum 86 %, stabil la temperatura camerei pentru minimum 2 ani.

## 115 Revendicare

Procedeu de obținere a clorurii acidului 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxi- $\alpha$ -butiric, **caracterizat prin aceea că** se spală 2,4-*di-tert*-pentilfenol brut de concentrație 67 % cu o soluție metanolică de KOH, *n*-hexan și apă, se extrage sarea de potasiu a 2,4-*di-tert*-pentilfenolului cu toluen, se spală cu H<sub>2</sub>O și HCl de concentrație 10 %, se tratează 2,4-*di-tert*-pentilfenolul de concentrație 97 % rezultat cu NaOH solid, în raport molar de 1:1,1, într-un mediu de toluen, la reflux, se elimină apa rezultată din reacție prin distilare azeotropă, se tratează soluția de 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxid de sodiu rezultată cu  $\alpha$ -brombutirat de etil, se concentrează esterul obținut prin distilarea toluenului, apoi se tratează cu soluție metanolică de KOH la reflux, timp de 24 h, se acidulează sarea de potasiu a acidului 2,4-*di-tert*-pentilfenoxi- $\alpha$ -butiric cu HCl concentrat, se dizolvă soluția conținând acidul 2,4-*di-tert*-pentil-fenoxi- $\alpha$ -butiric cu CCl<sub>4</sub>, se usucă pe Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidru și se tratează cu SOCl<sub>2</sub>, într-un raport molar acid SOCl<sub>2</sub> de 1 : 2,7, la reflux, timp de 5 h, iar, în final, se separă produsul rezultat, prin distilarea solventului și a excesului de SOCl<sub>2</sub>, sub forma unui lichid vâscos de concentrație 86 %.

Președintele comisiei de invenții : **ing. Florea Stela**

Examinator : **chim. Nicola Anastasia**

