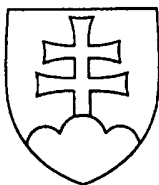


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA**

(11), (21) Číslo dokumentu:

54-2012

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. (2014.01):

C07C 51/00

C07C 59/00

- (22) Dátum podania prihlášky: **27. 7. 2012**
(31) Číslo prioritnej prihlášky:
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky:
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority:
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **4. 2. 2014**
Vestník ÚPV SR č.: **2/2014**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky
v prípade vylúčenej prihlášky:
(67) Číslo pôvodnej prihlášky úžitkového vzoru
v prípade odbočenia:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky
podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky
podľa PCT:
(96) Číslo európskej patentovej prihlášky:

(71) Prihlasovateľ: **VUP, a. s., Prievidza, SK;**

(72) Pôvodca: **Komora Ladislav, Ing., CSc., Prievidza, SK;
Chromá Viola, Ing., Prievidza, SK;
Chromý Dušan, Ing., CSc., Prievidza, SK;
Grolmus Peter, Ing. CSc., Prievidza, SK;**

(54) Názov **Spôsob izolácie kyseliny 2,2-dimetyl-3-hydroxypropionovej**

(57) Anotácia:
Opísaný je spôsob izolácie kyseliny 2,2-dimetyl-3-hydroxypropionovej (kyseliny hydroxypivalovej) z jej vodného roztoku, pripravenej oxidáciou hydroxypivalaldehydu. Izolácia sa uskutočňuje skoncentrovaním vodného roztoku bez prítomnosti organických látok vákuovou destiláciou pri teplote do 80 °C tak, aby bol obsah vody v destilačnom zvyšku bol ako 20 % hmotn., a po ochladení destilačného zvyšku na teplotu nižšiu ako 30 °C sa vykryštalizovaná kyselina oddelí a vysuší.

SK 54-2012 A3

Spôsob izolácie kyseliny 2,2-dimetyl-3-hydroxypropionovej

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu izolácie kyseliny 2,2-dimetyl-3-hydroxypropionovej (kyseliny hydroxypivalovej) z vodného roztoku kyseliny hydroxypivalovej, pripravenej oxidáciou hydroxypivalaldehydu. Hydroxypivalaldehyd sa najčastejšie pripravuje kondenzáciou formaldehydu s izobutyraldehydom.

Doterajší stav techniky

V patente US 3 483 249 je popísaný postup oxidácie 10 až 30 % vodného roztoku hydroxypivalaldehydu kyslíkom pri teplote 50 až 150 °C a tlaku 20 až 100 atm pri molárnom pomere kyslíka k aldehydu 2 až 5 : 1. V popise je načrtnutý aj postup izolácie a to extrakciou vodného roztoku rozpúšťadlami, napríklad dietyléterom, do ktorého prechádza nezreagovaný hydroxypivalaldehyd. Zahustením vodného roztoku a frakčnou destiláciou zvyšku sa získa surová hydroxypivalová kyselina. Z frakcie kyseliny hydroxypivalovej sa získava produkt rekryštalizáciou z chloroformu. V príkladoch sa uvádza, že uvedeným postupom sa pri konverzii aldehydu 80 až 90 % získal 49 až 76 %-ný výťažok kyseliny na zreagovaný aldehyd. Jej čistota sa však v patente neuvádza.

Spôsob izolácie kyseliny hydroxypivalovej popisuje firma Bayer (EP 825 171; US 5 859 296; DE 19 632 924). Kyselina hydroxypivalová sa izoluje z jej vodného roztoku azeotropickým oddestilovaním vody pomocou organických rozpúšťadiel a následnou kryštalizáciou zo zmesi rozpúšťadiel. Pritom zmes rozpúšťadiel pozostáva z aspoň jednej polárnej a aspoň jednej neopolárnej zložky. Destilácia sa uskutočňuje za zníženého tlaku pri teplote destilačného zvyšku maximálne 90 °C dovedy, kým obsah vody v zvyšku nie je najmenej 0,1 % hmotn., počítané na roztok. Ako rozpúšťadlá sú doporučené zmesi toluenu a butanolu, alebo butylacetát a cyklohexán, pričom objemový obsah toluénu v zmesi je 75 až 95 %, respektíve 50 až 75 % objemových butylacetátu v zmesi s cyklohexánom.

Známa je izolácia kyseliny hydroxypivalovej cez jej sodnú soľ pomocou uhličitanu sodného [Monatshefte für Chemie **95** (1964), S. 410]. Z vodného roztoku sa vyzráža soľ kyseliny hydroxypivalovej pridaním 10-násobného množstva acetónu a suspenzia sa odfiltruje. Soľ sa po pridaní malého množstva vody privedie do roztoku, odkiaľ sa uvoľní pridaním stechiometrického množstva kyseliny sírovej. Následne sa prevedie extrakciou do chloroformu. Po vysušení chloroformového roztoku síranom sodným a po jeho odfiltrovaní, sa z roztoku získala kyselina hydroxypivalová oddestilovaním chloroformu. Teplota topenia takto získanej kyseliny bola 100 až 122 °C (literatúra uvádza pre čistú kyselinu hydroxypivalovú 124 až 126 °C).

Nevýhodou uvedených postupov je použitie organických rozpúšťadiel pri izolácii kyseliny hydroxypivalovej, ako aj nízka čistota takto izolovanej kyseliny.

Podstata vynálezu

Podstatou tohto vynálezu je spôsob izolácie kyseliny 2,2-dimetyl-3-hydroxypropionovej z jej vodného roztoku, pripravenej výhodne kondenzáciou formaldehydu s izobutyraldehydom a následnou oxidáciou primárne vzniknutého 2,2-dimetyl-3-hydroxypropionalaldehydu, pri ktorom zakoncentrovanie vodného roztoku sa uskutočňuje bez prítomnosti organických látok vákuovou destiláciou pri teplote do 80 °C tak, aby obsah vody v destilačnom zvyšku bol nižší ako 20 % hmotn., a po ochladení destilačného zvyšku na teplotu nižšiu ako 30 °C, sa vykryštalizovaná kyselina oddelí a vysuší.

Výhodné je zakonzentrovanie vodného roztoku uskutočňovať pri teplote do 60 °C tak, aby obsah vody v destilačnom zvyšku bol do 1 % hmotn.,

Po zakonzetrovaní reakčného roztoku je výhodné k destilačnému zvyšku pred ochladením pridať vodu v množstve do 30 % hmotn., s výhodou do 20 % hmotn.

Po ochladení roztoku na teplotu nižšiu ako 30 °C, s výhodou pod 15 °C, sa vykryštalizovaná kyselina zo suspenzie oddelí a vysuší.

Výhodou postupu podľa tohto vynálezu je jeho prijateľnosť z ekologického hľadiska. Nevyžaduje použitie organických rozpúšťadiel, ktoré pri manipulácii, regenerácii a sušení finálneho produktu jednak unikajú do pracovného prostredia a ovzdušia a jednak znamenajú zvýšené bezpečnostné riziko z hľadiska možnosti vzplanutia a výbuchu.

Postupom podľa tohto vynálezu je výhodné spracovať reakčné zmesi kyseliny hydroxypivalovej pripravené kondenzáciou izobutyraldehydu s formaldehydom v alkalickom prostredí a následne jeho oxidáciou výhodne peroxidom vodíka. Týmto postupom možno však spracovať aj roztoky pripravené oxidáciou hydroxypivalaldehydu kyslíkom za tlaku (US 3 483 249) a tiež zmesi pripravené oxidáciou neopentylglykolu kyslíkobsahujúcim plynom z neutrálneho alebo zásaditého vodného roztoku za prítomnosti paládiového katalyzátora [JP 53-077010 (1978)].

Postup podľa vynálezu je zrejмый z uvedených príkladov izolácie kyseliny hydroxypivalovej.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1 – porovnávací

Do 1,5 l sulfonáčnej banky opatrenej miešadlom, teplomerom, dávkovacím lievikom, spätným chladičom a prívodom dusíka (10 l/h) sa nadávkuje 229 g 36 %-ného formalínu (Fd) (2,748 mólu); 95 g destilovanej vody a 66 g 5 %-ného vodného roztoku hydroxidu sodného. Reakčný roztok sa temperuje na vodnom kúpeli na teplotu 25 ± 1 °C. Do zmesi sa v priebehu 2 h nadávkuje 180 g (2,5 mólu) 99 %-ného izobutyraldehydu (IBA). V priebehu dávkovania izobutyraldehydu sa kontroluje pH roztoku a v prípade poklesu pH na hodnotu 10 sa do roztoku dávkuje 5 %-ný vodný roztok hydroxidu sodného. Po zdávkovaní IBA a 66 g 5 %-ného roztoku NaOH sa reakčná zmes ohreje na teplotu 30 °C. Pri uvedenej teplote sa pokračuje v kondenzácii ešte 30 minút.

Následne sa reakčný roztok vyhreje na teplotu 60 °C a v priebehu 2 h sa do roztoku dávkuje 127 g 53,7 %-ného (2 móly) peroxidu vodíka. Po zdávkovaní peroxidu vodíka sa reakčná zmes za miešania vyhreje a mieša 1 h pri 70 °C a 1 h pri 80 °C.

Obsah aldehydov klesne na 0 a obsah kyseliny hydroxypivalovej bol 142,8 g, t.j. 48,3 % teórie, počítané na izobutylaldehyd. Následne sa k zmesi pridá 320 ml toluénu a 54 ml n-butanolu a spätný chladič sa nahradil azeotropickým nástavcom a azeotropicky sa z roztoku oddestiluje 500,6 g vody. Roztok po premiešaní sa za miešania ochladí na teplotu 20 °C. Suspenzia, po odfiltrovaní a po prepláchnutí roztokom toluén-butanol (objemový pomer 6 : 1) v množstve 2x 50 ml, sa vysuší.

Získalo sa 66 g kyseliny hydroxypivalovej s obsahom 95,4 % kyseliny stanovenej izotachoforeticky. Dosiahol sa 21,3 %-ný výťažok kyseliny hydroxypivalovej, počítané na izobutyraldehyd.

Príklad 2 - porovnávací

V zariadení podľa príkladu 1, sa uskutočnila kondenzácia tak, že k 229 g (2,75 mólu) 36 % formaldehydu, 200 g vody a 16,6 g (0,163 mólu) trietylaminu vyhriateho na 50 °C, sa v priebehu 1 h nadávkovalo 182 g (2,5 mólu) izobutyraldehydu.

Roztok sa vyhrial za miešania na teplotu 80 °C a pri tejto teplote sa temperoval 1 h. Následne sa roztok ochladil na teplotu 60 °C a pri tejto teplote sa aldehyd oxidoval. K roztoku sa v priebehu 2 h nadávkovalo 127 g 50 %-ného peroxidu vodíka. Po zdávkovaní peroxidu vodíka sa roztok vyhrial na 1 h na teplotu 70 °C a 0,5 h na 80 °C.

Roztok sa cez noc ochladil. Izotachoforézou sa stanovil obsah kyseliny hydroxypivalovej 22,8 %, čo odpovedá 61,9 %-nému výťažku na izobutyraldehyd.

K reakčnému roztoku sa pridalo 320 g toluénu a azeotropicky sa oddestilovalo 500 g vody.

Po ochladení zmesi za miešania na teplotu 20 °C sa suspenzia odfiltrovala a po premytí na filtri toluénom v množstve 2x50 ml a vysušení sa získalo 96,2 g surovej kyseliny hydroxypivalovej s obsahom 80,4 % kyseliny hydroxypivalovej. Výťažok na stanovený obsah kyseliny po reakčnej časti je 42,3 %; celkový výťažok 26,2 %, počítané na nadávkovaný izobutyraldehyd. Z filtrátu po oddelení kyseliny hydroxypivalovej sa oddestiloval toluén a v destilačnom zvyšku 72 g sa stanovilo ešte 39,0 % kyseliny hydroxypivalovej: 9,5 % na nasadený izobutyraldehyd, resp. 15,4 % na stanovené množstvo kyseliny hydroxypivalovej v roztoku po reakcii.

Príklad 3

V zariadení podľa príkladu 1 sa uskutočnila kondenzácia 288 g 37 % formaldehydu (3,55 mólu) zriedeného 125 g destilovanej vody, za použitia 14,2 g trietylaminu s izobutyraldehydom. Roztok formaldehydu s trietylaminom sa vyhrial na teplotu 60 °C a v priebehu 1 h sa za miešania nadávkovalo 240 g 99 % izobutyraldehydu. Roztok sa pri uvedenej teplote miešal ešte 1 h a následne sa teplota reakčnej zmesi zvýšila na 85 °C. Po 1 h miešania a doreagovania aldehydov sa reakčná zmes ochladila na teplotu 60 °C. Do roztoku sa v priebehu 2 h nadávkovalo 220 g 50 % peroxidu vodíka (3,24 mólu). Následne sa reakčná zmes vyhriala a udržiavala 1 h na teplote 70 °C a 0,5 h pri teplote 80 °C.

Po ochladení reakčnej zmesi (859,4 g) sa izotachoforeticky stanovil obsah 31,9 % hmotn. kyseliny hydroxypivalovej, čím bol dosiahnutý 70,4 % výťažok na nadávkovaný izobutyraldehyd.

Separácia kyseliny hydroxypivalovej z reakčného roztoku sa uskutočnila tak, že pri teplote v banke do 60 °C sa za tlaku 4,3 kPa (t.j. za vákua) na spádovom chladiči oddestilovala voda. Destilačný zvyšok 390,2 g sa rozdelil na dve časti. Prvá časť sa za miešania ochladila na teplotu 15 °C, kryštály sa odfiltrovali na Buchnerovom lieviku a vysušili do konštantnej hmotnosti. Druhá časť zahusteného zvyšku, ktorý sa spracoval rovnako, sa po odfiltrovaní na filtri prepláchla destilovanou vodou o teplote 10 °C v množstve 20 % hmotn., počítané na zvyšok.

Po vykryštalizovaní, filtrácii a sušení, sa získalo z prvej polovice destilačného zvyšku 107,1 g produktu s obsahom 91,7 % kyseliny hydroxypivalovej, t.j. 98,1 g ako 100 %. Výťažok kyseliny hydroxypivalovej na nadávkovaný izobutyraldehyd bol 54,1 %.

V prípade, že sa surová kyselina hydroxypivalová prepláchla na filtri vodou, dosiahla sa 98,5 % čistota kyseliny hydroxypivalovej v množstve 96,8 g (95,3 g ako 100 %). Dosiahol sa 52,5 % výťažok na nadávkovaný izobutyraldehyd. Stupeň izolácie kyseliny hydroxypivalovej zo stanoveného obsahu v reakčnom roztoku bol 70,5 %.

Príklad 4

Do banky popísanej v príklade 1, sa nadávkovalo 125 g destilovanej vody, 288 g 37 %-ného formaldehydu (3,55 mólu) a 13,5 g dimetylcyklohexylamínu (0,105 mólu) ako alkalického katalyzátora. Roztok sa vyhrial na teplotu 60 °C a v priebehu 1 h sa k nemu nadávkovalo 240 g 99 % izobutylaldehydu (3,29 mólu). Pri uvedenej teplote sa roztok nechal doreagovať ešte 1 h, následne pri teplote 80 °C ešte 1 h. Následne sa roztok ochladil na teplotu 60 °C a v priebehu 2 h sa k nemu pridávalo 220 g (3,24 mólu) 50 %-ného vodného roztoku peroxidu vodíka.

Po ďalšom postupe ako v príklade 3, sa z roztoku oddestilovala za zníženého tlaku pri teplote 70 °C voda, hmotnosť zvyšku bola 338 g (45,1 % z násady). Do zvyšku sa za horúca pridalo 60 g destilovanej vody a roztok sa ochladil na teplotu 10 °C. Suspenzia kyseliny sa oddelila na filtri a následne sa prepláchla 40 g destilovanej vody o teplote 4 °C.

Produkt sa vysušil a stanovil sa obsah kyseliny hydroxypivalovej ako 99,7 % titračne a 98 % izotachoreticky. Výtťažok na nadávkový izobutylaldehyd bol 38,4 %.

Priemyselná využiteľnosť

Kyselina hydroxypivalová je vhodná na výrobu esterov, polyesterov, polyuretánov, pre využitie ako regulátor viskozity pre vodné suspenzie detergentov, pre výrobu práškov, v kozmetike, výrobe mazacích olejov, pre výrobu farieb, riedidiel náterových látok alebo samotná ako oplachovadlo riadov – pre zabránenie vzniku škvŕn na riadoch v automatických umývačkách, prídavok do pracích práškov a podobne.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob izolácie kyseliny 2,2-dimetyl-3-hydroxypropionovej z jej vodného roztoku, pripravenej výhodne kondenzáciou formaldehydu s izobutyraldehydom a následnou oxidáciou primárne vzniknutého 2,2-dimetyl-3-hydroxypropionaldehydu, **vyznačujúci sa tým, že** zakoncentrovanie vodného roztoku sa uskutočňuje bez prítomnosti organických látok vákuovou destiláciou pri teplote do 80 °C tak, aby obsah vody v destilačnom zvyšku bol nižší ako 20 % hmotn., a po ochladení destilačného zvyšku na teplotu nižšiu ako 30 °C, sa vykryštalizovaná kyselina oddelí a vysuší.
2. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým, že** zakoncentrovanie vodného roztoku sa uskutočňuje pri teplote do 60 °C tak, aby obsah vody v destilačnom zvyšku bol do 1 % hmotn.
3. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým, že** destilačný zvyšok sa ochladí na teplotu pod 15 °C.
4. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým, že** po zakoncentrovaní reakčného roztoku sa k destilačnému zvyšku pred ochladením pridá voda v množstve do 30 % hmotn.
5. Spôsob nároku 4, **vyznačujúci sa tým, že** po zakoncentrovaní reakčného roztoku sa k destilačnému zvyšku pred ochladením pridá voda v množstve do 20 % hmotn.