



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01033**

(22) Data de depozit: **18/10/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/06/2018** BOPI nr. **6/2018**

(41) Data publicării cererii:
28/06/2013 BOPI nr. **6/2013**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **RĂCEANU GHEORGHE, STR.CUPOLEI
NR.7, BL.2 A, SC.1, AP.47, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **NEAMȚU CONSTANTIN,
STR.SOLD.VASILE CROITORU NR.5, BL.3,
SC.A, ET.7, AP.42, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **POPESCU MARIANA, STR.VALEA ROȘIE
NR.6, BL.62, SC.C, ET.1, AP.35, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **AVRAM MĂLINA, STR. GÂRLENI NR. 4,
BL. C85, AP. 40, SECTOR 6, BUCUREȘTI,
B, RO;**
• **PREDA LIDIA, DRUMUL TABEREI NR. 92,
BL. C7, SC. A, ET. 4, AP. 14, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2802858

(54) **PROCEDEU DE DECOLORARE ȘI PURIFICARE
A ESTERILOR ACIDULUI FTALIC**



RO 128506 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de purificare și decolorare a esterilor
acidului ftalic.

3 Fabricarea plastifianților, care sunt, în general, utilizați în producția de compoziții plas-
tifiante pentru mase plastice și cauciuc, cum ar fi produsele din cauciuc natural, cauciuc
5 sintetic, precum și diverse produse de rășini sintetice, este însoțită de formarea de anumite
impurități, cum ar fi structuri nedefinite ce dau culoare produsului. Aceste impurități sunt
7 nedorite, deoarece acestea împiedică producția de produse deschise la culoare.

9 De-a lungul timpului, au fost făcute diverse încercări pentru a elimina culoarea din
plastifianți, cele mai multe cu rezultate nesatisfăcătoare.

11 Natura impurităților ce conferă culoare în plastifianți nu a fost definită. Este posibil ca
culoarea să se datoreze unor urme de impurități ionice dizolvate care sunt formate în timpul
sintezei, sau culoarea poate fi din cauza descompunerii parțiale a plastifiantului în timpul
13 distilării.

15 Standardul obișnuit utilizat pentru a indica intensitatea culorii conținute în lichide,
inclusiv plastifianți, este cunoscut sub numele de test de culoare, sau standard APHA. Acest
test este dezvoltat de către Asociația Americană de Sănătate Publică, care este cunoscut
17 sub numele de Scala Hazen Platina-Cobalt.

19 Producția de aril sau alchilesteri ai acizilor benzendicarboxilici, cum ar fi dioctil sau
difenil tereftalatul, a devenit de interes comercial semnificativ de mult timp, ca urmare a
utilizării lor într-un mare număr de tipuri de procese chimice.

21 De exemplu, difenil tereftalatul și difenil izoftalatul, atunci când se dizolvă într-un
solvent, pot să reacționeze cu o diamină primară pentru a produce poliamide. De asemenea,
23 3-3'-diaminobenzidina poate fi condensată cu esteri de difenil pentru a forma polibenzimida-
zoli (**US 4760166**).

25 Deși aceste procedee sunt eficiente pentru obținerea esterilor ftalici, aceștia prezintă
dezavantajul că, în timpul procesului de sinteză, esterul brut dobândește o culoare gri-brun
27 care necesită metode laborioase de purificare, cum ar fi distilarea în vid, recristalizarea și/sau
tratamentul cu cărbune activ, care adesea sunt insuficiente pentru a elimina culoarea. În con-
29 secință, este nevoie de metode de purificare suplimentare, care sunt laborioase și costi-
sitoare.

31 Brevetul **US 2197546** descrie îmbunătățirea culorii la esteri ai acidului ftalic, cum ar
fi dibutil, dihexil, dioctil etc., ftalați, prin încălzirea esterilor cu săruri ale acidului perboric, la
33 reflux sub presiune redusă, urmată de separarea esterilor prin filtrare.

35 Brevetul **US 2780643** descrie hidrogenarea catalitică a alcoolilor sintetici pentru
îmbunătățirea culorii, urmată de esterificarea alcoolului cu acid ftalic.

37 Brevetul **US 3597470** descrie purificarea bis-(2-hidroxietil) tereftalatului în vederea
îmbunătățirii culorii prin contactarea tereftalatului, cu o soluție de borohidruă de sodiu sau
diboran, urmată de cristalizare și separare.

39 Brevetul **US 4118582** descrie purificarea etilenglicolului uzat, recuperat de la produ-
cerea polietilentereftalatului, prin adăugarea unui acid organic (de exemplu acid acetic) și o
41 borohidruă de metal alcalin, în lipsa oxigenului, pentru a precipita oxidul de antimoniu utilizat
drept catalizator în sinteza polietilentereftalatului.

43 Brevetul **US 2748159** descrie un procedeu de purificare și decolorare a esterilor ftalici
prin trecerea lor peste amestecuri de rășini schimbătoare de ioni (cationiți) și cărbune activ,
45 la temperatură ridicată (până la 150°C).

47 O metodă de purificare specifică este prezentată în **US 3705186** pentru producerea
de difeniltereftalat pur, incolor. Aceasta începe cu transesterificarea dialchiltereftalaților cu
cantități cel puțin echivalente de acetat de fenil, în prezența butiltitanatului, drept catalizator,
49 prin (a) încălzirea alchiltereftalatului cu acetat de fenil într-o atmosferă inertă, în prezența de

RO 128506 B1

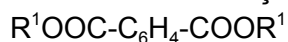
1...5 părți în greutate cărbune activat la temperaturi de peste 150°C, (b) adăugarea apoi de ester de acid titanic, (c) eliminarea rapidă de acetatului de alchil, (d) amestecarea esterului brut fierbinte, care conține cărbune activ într-o hidrocarbură aromatică cu punct de fierbere relativ ridicat, cum ar fi xilen, sub un gaz inert, și (e) cristalizarea produsului după îndepărtarea cărbunelui activ prin filtrare.

US 2802858 A descrie un procedeu de obținere a esterilor acidului ftalic cu o culoare îmbunătățită. Purificarea esterilor obținuți se realizează cu cărbune activ. Indicele Hazen pentru esterii obținuți variază foarte mult, ajungând chiar la 200, în funcție de condițiile în care are loc reacția de esterificare.

După cum se observă, majoritatea procedeelor descrise de literatura de specialitate prezintă procedee complexe, laborioase și costisitoare, în vederea obținerii de esteri ftalici de puritate superioară, care să satisfacă condițiile privind utilizarea lor ca plastifianți.

Scopul prezentei invenții este acela de a oferi o metodă de purificare și decolorare a esterilor ftalici utilizați ca plastifianți. Un alt obiectiv al acestei invenții este de a obține esteri ftalici de puritate ridicată, care pot fi utilizați ca plastifianți în diverse materiale plastice.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că realizează decolorarea și purificarea esterilor ftalici având formula generală:



unde R este un radical alchil C₁-C₂₀ liniar sau ramificat, prin tratarea esterului brut cu peracizi organici având formula R²COOOH, unde R² este un radical alchil C₁-C₁₂, obținut *in situ*, prin oxidarea acidului alifatic R² COOH cu apă oxigenată, la presiune atmosferică și temperaturi cuprinse în intervalul 25...90°C, la doze de utilizare de 0,5...5% față de ester, urmat de devolatilizarea, neutralizarea și filtrarea masei de reacție.

Invenția poate fi utilizată pentru a trata orice astfel de esteri, plastifianți sau amestecuri de astfel de plastifianți.

Avantajele procedurii conform invenției sunt următoarele:

- permite obținerea unor esteri ftalici de puritate ridicată, cu un indice de culoare Hazen propice pentru a fi utilizate ca plastifianți în materiale plastice pentru utilizări diverse;

- se obține printr-un procedeu relativ simplu, din materii prime accesibile și cu costuri reduse;

- nu folosește substanțe cu impact eco-toxicologic ridicat, care ar pune în pericol sănătatea personalului de utilizare sau exploatare;

- nu necesită instalații complexe, producerea acesteia putând fi implementată în foarte multe instalații existente pe platformele chimice din țara noastră.

Se dau, în continuare, câteva exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Într-un balon de sinteză, cu o capacitate de 500 ml, prevăzut cu agitator mecanic, refrigerent de reflux răcit cu apă, pâlnie de picurare și termometru cu imersie în masa de reacție, se introduc 250 g ester brut de ftalat de 2-etilhexil de puritate 97,5%, având o culoare de 80° Hazen. Se pornește agitarea și se încălzește masa de reacție pe baie de apă la temperatura de 35...40°C. Se introduce în masă 3 ml de acid formic soluție apoasă 80%. Se agită masa de reacție încă 5 min și apoi, sub agitare energetică, se picură 5 ml soluție apoasă 33% de apă oxigenată, în decurs de 15 min, menținând temperatura în intervalul 35...40°C. După adăugarea întregii cantități de apă oxigenată, se mai agită masa de reacție încă o oră, la aceeași temperatură.

În continuare, se înlocuiește refrigerentul de reflux cu un refrigerent descendent atașat la o instalație de vid. Se încălzește masa de reacție sub agitare și se îndepărtează componentele volatile, incluzând în special apa și acidul formic utilizate la purificare.

RO 128506 B1

1 Se răcește apoi masa de reacție la temperatura ambiantă, se adaugă 1 g sulfit de sodiu și 5 g carbonat de sodiu anhidru și se agită energic încă 30 min.

3 Se filtrează masa de reacție sub vacuum, rezultând 241 g ester de 2-etilhexil al acidului ftalic având o puritate de 99,5%, indice de aciditate $I_A = 0,025$ și o culoare de 15°Hazen.

Exemplele 2...5

7 Exemplele 2...5 s-au efectuat în condiții similare cu exemplul 1, schimbând radicalul alchil al esterului ftalic și, de asemenea, tipul de acid alifatic inferior, utilizat la decolorare.

9 Condițiile de realizare și rezultatele obținute pentru exemplele 2...5 sunt prezentate în tabel.

Nr. Ex.	Radicalul alchil al esterului ftalic	Acidul alifatic	Indice culoare materie primă (grade Hazen)	Caracteristici produs finit		
				Puritate, %	Indice aciditate la (acid ftalic %)	Indice culoare (grade Hazen)
2	2-etilhexil	acetic	80	99,2	0,026	20
3	n-butil	formic	210	99,6	0,018	12
4	n-butil	acetic	80	99,5	0,022	21
5	decil	formic	210	99,38	0,023	26

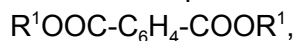
RO 128506 B1

Revendicare

1

Procedeu de purificare și decolorare a esterilor acidului ftalic cu formula generală:

3



unde R este un radical alchil C_1-C_{20} liniar sau ramificat, **caracterizat prin aceea că** esterul

5

brut, având formula de mai sus, este tratat cu un acid alifatic având formula $R^2 COOH$,

unde R^2 este un radical alchil C_1-C_{12} , obținut *in situ* prin oxidarea acidului alifatic R^2COOH

7

cu apă oxigenată, la presiune atmosferică și temperaturi cuprinse în intervalul 25...90°C, la

doze de utilizare de 0,5...5% acid alifatic față de ester, urmat de devolatilizarea, neutralizarea

9

cu sulfit de sodiu și carbonat alcalin, și filtrarea masei de reacție, rezultând un produs de

puritate de minimum 99% și un indice de culoare de maximum 30°Hazen.

11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 272/2018