



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01033

(22) Data de depozit: 18.10.2011

(41) Data publicării cererii:  
28.06.2013 BOPI nr. 6/2013

(71) Solicitant:  
• 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. GĂRLENI NR. 4,  
BL. C85, AP. 40, SECTOR 6, BUCUREȘTI,  
B, RO;  
• PREDĂ LIDIA, DRUMUL TABEREI NR. 92,  
BL. C7, SC. A, ET. 4, AP. 14, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de decolorare și purificare a esterilor acidului ftalic cu formula generală:  $R^1OOC-C_6H_4-COOR^1$ , unde  $R^1$  este un radical alchil  $C_1-C_{20}$ , liniar sau ramificat. Procedeu conform invenției constă din tratarea esterului brut cu peracizi organici având formula  $R^2COOOH$ , unde  $R^2$  este un radical alchil  $C_1-C_{12}$ , obținut *in situ*, prin oxidarea acidului

alifatic  $R^2COOH$  cu apă oxigenată, la presiune atmosferică și temperaturi de 25...90°C, la doze de utilizare de 0,5...5% față de ester, urmată de devolatilizarea, neutralizarea și filtrarea masei de reacție.

Revendicări: 1



## Descrierea invenției

Fabricarea de plastifianți, care sunt, în general, utilizați în producția de compoziții plastifiante pentru mase plastice și cauciuc, cum ar fi produse din cauciuc natural, cauciuc sintetic, precum și diverse produse de rasini sintetice, este însoțită de formarea de anumite impurități, cum ar fi structuri nedefinite ce dau culoare produsului. Aceste impurități sunt nedorite, deoarece acestea împiedică producția de produse deschise la culoare.

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

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

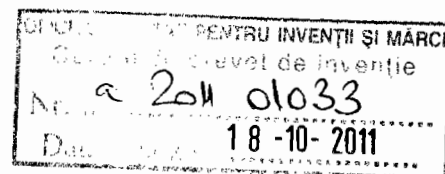
Standardul obișnuit utilizat pentru a indica intensitatea culorii conținute în lichide, inclusiv plastifianți, este cunoscut sub numele de test de culoare, sau standard APHA. Acest test este dezvoltat de către Asociația Americană de Sănătate Publică, care este cunoscut sub numele de Scala Hazen Platina-Cobalt.

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

Ca un exemplu, difenil tereftalat și difenil isoftalate atunci când dizolvate într-un solvent pot fi reacționate cu un primar diamină pentru a produce poliamide. De asemenea, 3-3'-diaminobenzidina poate fi condensată cu esteri de difenil pentru a forma polibenzimidazolii (US 4760166).

Deși aceste procese sunt eficiente pentru obținerea de esteri ftalici, ei suferă dezavantajul că, în timpul procesului de sinteză, esterul brut dobândește o culoare gri-brun care necesită metode laborioase de purificare, cum ar fi distilarea în vid, recristalizare și / sau tratament cu carbune activ, care adesea sunt insuficiente pentru a elimina culoarea. În consecință, este nevoie de metode de purificare suplimentare care sunt laborioase și costisitoare.

Brevetul SUA. nr 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 reflux sub presiune redusă, urmată de separarea esterilor prin filtrare.



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

Brevetul SUA. nr 3597470 descrie purificarea bis- (2-hidroxi)etil tereftalatului în vederea îmbunătățirii culorii prin contactarea tereftalatului, cu o soluție de borohidru de sodiu sau diboran urmată de cristalizare și separare.

Brevetul SUA. nr 4118582 descrie purificare de etilen glicol uzat recuperat de la producerea de polietilentereftalat, prin adăugarea unui acid organic (de exemplu, acid acetic) și o borohidru de metal alcalin, în lipsa de oxigen pentru a precipita oxidul de antimoniu utilizat drept catalizator în sinteza polietilentereftalatului.

Brevetul US 2748159 descrie un procedeu de purificare și decolorare a esterilor ftalici prin trecerea lor peste amestecului de rasini schimbatoare de ioni (cationiti) și carbune activ, la temperatura ridicata (pana la 150°C).

O metodă de purificare specifică este prezentată în Pat. SUA nr 3705186 pentru producerea de difeniltereftalat pur, incolor. Aceasta începe cu transesterificare de dialchiltereftalati cu cel puțin cantități echivalente de acetat de fenil, în prezența butilititanatului drept catalizator prin (a) încălzirea alchiltereftalatului cu acetat de fenil într-o atmosferă inertă în prezența de 1-5 în greutate carbune activat la temperaturi de peste 150 ° C., (b) adăugarea apoi de ester de acid titanice, (c) eliminarea rapidă de acetat de alchil, (d) amestecand esterul brut fierbintecare conține carbune activ într-o hidrocarbura aromatica cu punct de fierbere relativ ridicat, cum ar fi xileni, sub un gaz inert, și (e) cristalizare a produsului după îndepărtarea de carbune activ prin filtrare.

Dupa cum se observa majoritatea procedeelor descrise de literatura de specialitate prezinta procedee complexe, laborioase și costisitoare în vederea obtinerii de esteri ftalici de puritate superioara, 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 obiect din această invenție este de a obține esteri ftalici de puritate ridicata, care pot fi utilizați ca plastifianți în diverse materiale plastice.

**Procedeu conform invenției** înlatura dezavantajele mentionate mai sus prin aceea ca realizeaza decolorarea și purificarea esterilor ftalici avand formula generala



unde R este un radical alchil  $C_1-C_{20}$  liniar sau ramificat, prin tratarea esterului brut cu peracizi organici având formula  $R^2COOOH$ , unde  $R^2$  este un radical alchil  $C_1-C_{12}$ , obținut „in situ” prin oxidarea acidului alifatic  $R^2COOH$  cu apă oxigenată, la presiune atmosferică și temperaturi cuprinse în intervalul  $25-90^\circ C$ , 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 acestora 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, palnie de picurare și termometru cu imersie în masa de reacție, se introduc 250 grame ester brut de ftalat de 2-etilhexil de puritate 97,5%, având o culoare de 80 grade Hazen. Se porneste agitarea și se încălzeste masa de reacție pe baie de apă la temperatura de  $35-40^\circ C$ . Se introduce în masa 3 ml de acid formic soluție apoasă 80%. Se agită masa de reacție încă 5 minute, și apoi, sub agitare energetică, se picură 5 ml soluție apoasă 33% de apă oxigenată, în decurs de 15 minute, menținând temperatura în intervalul  $35-40^\circ C$ . După agaugarea 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 încălzeste masa de reacție sub agitare și se îndepărtează componentele volatile incluzând în special apă și acidul formic utilizate la purificare.

Se răcește apoi masa de reacție la temperatura ambiantă, se adaugă 1 g sulfat de sodiu și 5 g carbonat de sodiu anhidru și se agită energetic încă 30 minute.



Se filtreaza masa de reactie sub vacuum, rezultand 241 g ester de 2-etilhexil al acidului ftalic avand o puritate de 99,5% , indice de aciditate  $I_A = 0,025$  si o culoare de 15 grade Hazen.

### Exemplele 2-5

Exemplele 2-5 s-au efectuat in conditii similare cu exemplul 1, schimband radicalul alchil al esterului ftalic si de asemenea tipul de acid alifatic inferior utilizat la decolorare.

Conditiiile de realizare si rezultatele obtinute pentru exemplele 2-5 sunt prezentate in Tabelul 1.

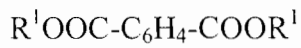
Tabelul 1

Nr. Ex.	Radicalul alchil al esterului ftalic	Acidul alifatic	Indice culoare materie prima (grade Hazen)	Caracteristici produs finit		
				Puritate, %	Indice aciditate $I_A$ (ac. 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



## Revendicari

Procedeu de purificare si decolorare a esterilor acidului ftalic cu formula generala



unde R este un radical alchil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> liniar sau ramificat, **caracterizat prin aceea ca** esterul brut avand formula de mai sus este tratat cu un acid alifatic avand formula R<sup>2</sup>COOOH, unde R<sup>2</sup>este un radical alchil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, obtinut ,in situ' prin oxidarea acidului alifatic R<sup>2</sup>COOH cu apa oxigenata, la presiune atmosferica si temperaturi cuprinse in intervalul 25-90°C, la doze de utilizare de 0,5-5% acid alifatic fata de ester, urmat de devolatilizarea, neutralizarea cu sulfat de sodiu si carbonat alcalin si filtrarea masei de reactie, rezultand un produs de puritate minim 99% si un indice de culoare de maxim 30 grade Hazen.

