

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 242802 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437886**

(22) Data zgłoszenia: **2021.05.17**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.11.21 BUP 47/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.04.24 WUP 17/2023**

(51) MKP:

**C07C 47/02** (2006.01)

**C07C 47/19** (2006.01)

**C07C 45/75** (2006.01)

**C07B 61/00** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**  
**GRUPA AZOTY ZAKŁADY AZOTOWE**  
**KĘDZIERZYN SPÓŁKA AKCYJNA,**  
**Kędzierzyn-Koźle, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ANNA CHROBOK, Zbrosławice, PL**  
**PIOTR LATOS, Gliwice, PL**  
**AGNIESZKA SIEWNIAK, Katowice, PL**  
**JUSTYNA WIĘCŁAWIK, Rudnik Wielki, PL**  
**EDYTA MONASTERSKA, Głubczyce, PL**  
**EWA PANKALLA, Głogówek, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego**

**PL 242802 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego, mającego zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, jako surowiec do otrzymywania produktów wykorzystywanych w przemyśle farb i lakierów, oraz w produkcji tworzyw sztucznych, jako dodatek podnoszący ich jakość.

Jednym z ważnych produktów otrzymywanych z aldehydu hydroksypiwalowego jest glikol neopentytowy (2,2-dimetylo-1,3-propanodiol). Zwykle otrzymuje się go na drodze uwodornienia aldehydu hydroksypiwalowego. Glikol ten jest półproduktem w procesie wytwarzania m. in. żywic alkidowych, poliesterów, poliuretanów, polieterów. Szczególnie ważnym kierunkiem zastosowań glikolu neopentytowego stanowią powłoki proszkowe (H. Kleineberg, M. Eisenacher, H. Lange, H. Strutz, R. Palkovits, Catal. Sci. Technol. 2016, 6, 6057).

Jedną z metod otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego polega na kondensacji krzyżowej aldehydu izomasłowego z formaldehydem. Reakcja ta jest jednoetapowa, przebiegająca wobec katalizatora. W znanych dotychczas metodach syntezy aldehydu hydroksypiwalowego w wyniku kondensacji krzyżowej stosowane są katalizatory zasadowe, tj.  $K_2CO_3$ , trzeciorzędowe aminy np. trietyloamina, anionowe żywice jonowymiennne, hydroksylowe czwartorzędowe sole amoniowe. Proces prowadzi się w zakresie temperatur od 20°C do 110°C w zależności od zastosowanego katalizatora. W wyższych temperaturach mogą zachodzić niepożądane reakcje dalszej kondensacji krzyżowej i reakcji Cannizzaro. (J. Bathory, O. Re pasy. Petrochemia, 1976, 16, 94).

Metodę syntezy aldehydu hydroksypiwalowego z aldehydu izomasłowego i formaldehydu przedstawiono przykładowo w pracy dotyczącej zastosowania hydroksylowej czwartorzędowej soli amoniowej jako katalizatora (A. Hashmi, J. Saudi Chem. Soc., 2016, 20, 382). W publikacji tej zastosowano katalizator w ilości 4% molowych w stosunku do formaldehydu w temperaturze 20°C. Katalizator był wymywany zimną wodą i nie był zawracany.

Z amerykańskiego opisu US 10336672 znana jest synteza aldehydu hydroksypiwalowego z aldehydu izomasłowego i formaldehydu, gdzie przedstawiono sposób prowadzenia kondensacji krzyżowej z zastosowaniem żywic jonowymiennnych, takich jak Amberlyst A21 IER czy zeolit jako katalizator. Reakcję prowadzono w temperaturze od 60°C do 90°C przy ciśnieniu 1–3 bar. Substraty wprowadzane do reaktora miały postać homogenicznego roztworu, otrzymanego poprzez odpowiedni stosunek aldehydu izomasłowego, formaldehydu oraz wody lub dodanie rozpuszczalnika, w którym rozpuszcza się zarówno aldehyd izomasłowy, woda, np. metanol, etanol, izopropanol, glikol etylenowy czy glikol neopentytowy. W procesie z użyciem Amberlyst A21 IER otrzymano aldehyd hydroksypiwalowy z selektywnością 95% przy 89% konwersji formaldehydu.

Ponadto z literatury H. Wang, W. Bing, C. Chen, Y. Yang, M. Xu, L. Chen, L. Zheng, X. Li, X. Zhang, J. Yin, M. Wei, Chinese J. Catal. 2020, 41, 1279; W. Bing, L. Zheng, S. He, D. Rao, M. Xu, L. Zheng, B. Wang, Y. Wang, M. Wei, ACS Catal. 2018, 8, 656; L. Zheng, W. Bing, H. Wang, L. Zheng, D. Rao, Y. Yang, B. Wang, Y. Wang, M. Wei, Green Chem. 2018, 20, 3071) znany jest sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego z zastosowaniem heterogenicznego zasadowego katalizatora w postaci uwodnionych warstwowych podwójnych wodoronadtlenków. Proces prowadzono w atmosferze argonu, w temperaturze 70°C przez 6–8 h. Oprócz LDH jako katalizatora użyto bromku cetylotrimetyloamoniowego, który pełnił rolę katalizatora przeniesienia międzyfazowego, ułatwiającego migrację IMA z fazy organicznej do fazy wodnej. Powyższy katalizator został zastosowany w formie rozpuszczonej i nie był zawracany do kolejnego procesu.

W europejskim opisie patentowym EP 1752439 znane jest zastosowanie w procesie kondensacji krzyżowej aldehydu izomasłowego i formaldehydu organicznych zasad tj. trimetyloamina, trietyloamina, tripropyloamina, triizopropyloamina, tributyloamina, triizobutyloamina, N-metylopiperydyna, N-etylopiperydyna, N-metylomorfolina, N-etylomorfolina, N-metylopirolidyna oraz N-etylopirolidyna, przy czym katalizatory te nie są zawracane do procesu.

Opisane dotychczas w literaturze katalizatory reakcji kondensacji krzyżowej pomiędzy aldehydem izomasłowym a formaldehydem powodują otrzymanie wielu produktów ubocznych takich jak: produkt Tishchenki, glikol neopentytowy, kwas mrówkowy, ester glikolu neopentytowego. Proces prowadzony jest w wysokich temperaturach i pod ciśnieniem, a wiele ze stosowanych katalizatorów trudno jest odzielić od mieszaniny reakcyjnej.

Celem wynalazku było opracowanie ekonomicznego i efektywnego sposobu otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego, które w istotny sposób uprości procedurę wydzielenia katalizatora z mieszaniny reakcyjnej i umożliwi jego wielokrotne zawracanie do kolejnych procesów, a zastosowany katalizator pozwoli na prowadzenie procesu w stosunkowo łagodnych warunkach, przy jednoczesnym uzyskaniu porównywalnych lub lepszych wskaźników technologicznych.

Stwierdzono podczas prowadzonych badań, że można zwiększyć efektywność syntezy aldehydu hydroksypiwalowego poprzez zastosowanie poli(glikolu etylenowego) jako katalizatora przeniesienia międzyfazowego, a katalizator łatwo można oddzielić od mieszaniny reakcyjnej.

Sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego o wzorze ogólnym 1,  $\text{HO-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CHO}$ , w procesie kondensacji krzyżowej aldehydu izomasłowego z formaldehydem **polega na tym, że** aldehyd izomasłowy poddaje się reakcji kondensacji krzyżowej z 10–40% wodnym roztworem formaldehydu, gdzie stosunek molowy aldehydu izomasłowego do formaldehydu wynosi od 1:1 do 4:1, w obecności 0,1–100% molowych poli(glikolu etylenowego) o wzorze ogólnym 2,  $(\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}'$ , gdzie R, R' = -H lub  $-\text{CH}_3$ , n = 5–300) lub poli(glikolu etylenowego) immobilizowanego na polistyrenie usieciowanym diwinylobenzenem o wzorze ogólnym 3  $(\text{P-CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}$ , gdzie R = -H lub  $-\text{CH}_3$ , n = 5–100, P – polistyren usieciowany 1–5% diwinylobenzenem, oraz wodnego roztworu węglanu sodu lub potasu o stężeniu od 10% do 50% wagowych, przy czym stosunek molowy węglanu sodu lub potasu do formaldehydu wynosi od 1:1 do 3:1, reakcję prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze od 293K do 333K w czasie od 5 min do 5 godzin, otrzymany aldehyd hydroksypiwalowy oddziela się z mieszaniny poreakcyjnej, oczyszcza przez destylację, ekstrakcję lub/i krystalizację.

Korzystanie w sposobie otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego według wynalazku poli(glikol etylenowy) o wzorze ogólnym 2 wydziela się jako odrębna faza z fazy organicznej, otrzymanej w wyniku rozdziału faz po ekstrakcji warstwy wodnej.

Korzystanie w sposobie otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego według wynalazku poli(glikol etylenowy) o wzorze ogólnym 2 oraz poli(glikol etylenowy) immobilizowany na polistyrenie usieciowanym diwinylobenzenem o wzorze ogólnym 3 jest zawracany do procesu otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego.

Zaletą rozwiązania według wynalazku są możliwość syntezy aldehydu hydroksypiwalowego w relatywnie niskich temperaturach, przy 100% stopniu konwersji formaldehydu, łatwe wydzielenie katalizatora poprzez rozdział faz lub poprzez filtrację oraz zastosowanie małych ilości katalizatora w stosunku do standardowo stosowanych katalizatorów.

Sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego według wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach wykonania.

#### Przykład 1

Do reaktora o pojemności 250 ml zaopatrzonego w płaszcz grzewczy, wkraplacz, czujnik temperatury i chłodnicę wprowadza się 17,31 g (0,24 mol) aldehydu izomasłowego oraz 16,23 g (0,2 mol) 37% wodnego roztworu formaldehydu, 4 g (2 mmol) poli(glikolu etylenowego)  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ , gdzie  $n \sim 44$ . Następnie wkrapla się 40% wodny roztwór węglanu potasu (138,21 g, 0,4 mol). Proces prowadzi się w atmosferze argonu, w temperaturze 25°C, a zawartość reaktora miesza się za pomocą mieszadła mechanicznego przez 0,5 h. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny dodaje się 40 ml eteru dietylowego, zawartość reaktora przenosi się do rozdzielacza i oddziela się fazę wodną od organicznej. Fazę wodną ekstrahuje się eterem dietylowym (4 x 30 ml). Fazy organiczne łączy się i następnie oddziela się wyodrębniającą się fazę poli(glikolu etylenowego) od reszty fazy organicznej. Warstwę zawierającą produkt oczyszcza się przez destylację otrzymując 94% wydajność aldehydu hydroksypiwalowego. Wydzielony poli(glikol etylenowy) oraz nieprzereagowane substraty po regeneracji można użyć ponownie.

#### Przykład 2

Do reaktora o pojemności 250 ml zaopatrzonego płaszcz grzewczy, wkraplacz, czujnik temperatury i chłodnicę wprowadza się 17,31 g (0,24 mol) aldehydu izomasłowego oraz 16,23 g (0,2 mol) 37% wodnego roztworu formaldehydu, 4 g (2 mmol) poli(glikolu etylenowego)  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , gdzie  $n \sim 45$ . Następnie wkrapla się 40% wodny roztwór węglanu potasu (138,21 g, 0,4 mol). Proces prowadzi się w atmosferze argonu, w temperaturze 25°C, a zawartość reaktora miesza się za pomocą mieszadła mechanicznego przez 0,5 h. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny dodaje się 40 ml eteru dietylowego, zawartość reaktora przenosi się do rozdzielacza i oddziela się fazę wodną od organicznej. Fazę wodną ekstrahuje się eterem dietylowym (4 x 30 ml). Fazy organiczne łączy się i następnie oddziela się wyodrębniającą się fazę poli(glikolu etylenowego) od reszty fazy organicznej. Warstwę zawierającą produkt

oczyszcza się przez destylację otrzymując 94% wydajność aldehydu hydroksypiwalowego. Wydzielony poli(glikol etylenowy) oraz nieprzereagowane substraty po regeneracji można użyć ponownie.

#### Przykład 3

Do reaktora o pojemności 250 ml zaopatrzonego w płaszcz grzewczy, wkraplacz, czujnik temperatury i chłodnicę wprowadza się 17,31 g (0,24 mol) aldehydu izomasłowego oraz 16,23 g (0,2 mol) 37% wodnego roztworu, 4 g (1 mmol) poli(glikolu etylenowego)  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , gdzie  $n \sim 90$ . Następnie wkrapla się 40% wodny roztwór węgla potasu (138,21 g, 0,4 mol). Proces prowadzi się w atmosferze argonu, w temperaturze 25°C, a zawartość reaktora miesza się za pomocą mieszadła mechanicznego przez 0,5 h. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny dodaje się 40 ml eteru dietylowego, zawartość reaktora przenosi się do rozdzielacza i oddziela się fazę wodną od organicznej. Fazę wodną ekstrahuje się eterem dietylowym (4 x 30 ml). Fazy organiczne łączy się i następnie oddziela się wyodrębniającą się fazę poli(glikolu etylenowego) od reszty fazy organicznej. Warstwę zawierającą produkt oczyszcza się przez destylację otrzymując 93% wydajność aldehydu hydroksypiwalowego. Wydzielony poli(glikol etylenowy) oraz nieprzereagowane substraty po regeneracji można użyć ponownie.

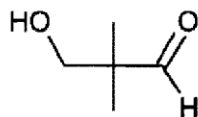
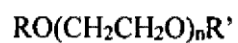
#### Przykład 4

Do kolby o pojemności 10 ml zaopatrzonej w chłodnicę i umieszczonej w łaźni grzewczej wprowadza się 0,433 g (6 mmol) aldehydu izomasłowego oraz 0,406 g (5 mmol) 37% wodnego roztworu, 0,071 g (0,025 mmol) poli(glikolu etylenowego)  $\text{P-CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , gdzie  $n \sim 13$  immobilizowanego na polistyrenie usieciowanym 1% diwinylobenzenem (ilość grup funkcyjnych 0,35 mmol/g). Proces prowadzi się w atmosferze argonu, w temperaturze 40°C, a zawartość reaktora miesza się za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie wkrapla się 40% wodny roztwór węgla potasu (138,21g, 0,4 mol). Proces prowadzi się w atmosferze argonu, w temperaturze 40°C, a zawartość reaktora miesza się za pomocą mieszadła magnetycznego przez 2 h. Po zakończeniu reakcji mieszaninę filtruje się oddzielając immobilizowany katalizator do mieszaniny reakcyjnej. Przemywa się go 10 ml eteru dietylowego. Przesącz przenosi się do rozdzielacza i oddziela się fazę wodną od organicznej. Fazę wodną ekstrahuje się eterem dietylowym (5 x 2 ml). Warstwę zawierającą produkt oczyszcza się przez destylację otrzymując aldehyd hydroksypiwalowy z selektywnością 95% przy konwersji formaldehydu wynoszącej 96%. Wydzielony poli(glikol etylenowy) oraz nieprzereagowane substraty po regeneracji można użyć ponownie.

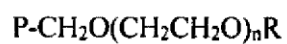
W przypadku użycia nieimmobilizowanego poli(glikolu etylenowego) po reakcji oddziela się warstwę górną – fazę organiczną, zawierającą głównie aldehyd hydroksypiwalowy, od warstwy wodnej. Oddzielną warstwę wodną zawierającą część produktu ekstrahuje się – rozpuszczalnikiem organicznym. Następnie po połączeniu warstw organicznych pozostawia się je na czas od 1 min do 10 min, w wyniku czego wydziela się z warstwy organicznej katalizator, który po oddzieleniu i odparowaniu z niego rozpuszczalnika oraz nieprzereagowanych substratów, zawraca się ponownie do kolejnego cyklu reakcyjnego. Warstwę górną zawierającą nieprzereagowane substraty, produkt oraz produkty uboczne oczyszcza się przez destylację, ekstrakcję lub/i krystalizację. W przypadku użycia poli(glikolu etylenowego) immobilizowanego na polistyrenie usieciowanym diwinylobenzenem po reakcji oddziela się go od mieszaniny reakcyjnej poprzez filtrację. Następnie oddziela się warstwę górną – fazę organiczną, zawierającą głównie aldehyd hydroksypiwalowy, od warstwy wodnej. Oddzielną warstwę wodną zawierającą część produktu ekstrahuje się rozpuszczalnikiem organicznym. Połączone warstwy organiczne zawierające substraty, produkt oraz produkty uboczne oczyszcza się przez destylację, ekstrakcję lub/i krystalizację. Korzystnie w sposobie według wynalazku jako katalizator przeniesienia między fazowego stosuje się poli(glikol etylenowy) o wzorze ogólnym 2  $(\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}')$ , gdzie  $\text{R} = -\text{H}$ ,  $\text{R}' = -\text{CH}_3$ ,  $n = 40$  do 100) lub poli(glikol etylenowy) immobilizowany na polistyrenie usieciowanym diwinylobenzenem o wzorze ogólnym 3  $(\text{P-CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R})$ , gdzie  $\text{R} = -\text{H}$  lub  $-\text{CH}_3$ ,  $n =$  od 10 do 70,  $\text{P}$  – polistyren usieciowany korzystnie 1% diwinylobenzenu) korzystnie w ilości w zakresie od 0,5% do 1% molowych względem formaldehydu. Z kolei korzystna według wynalazku ilość aldehydu masłowego wynosi 1,2 mol na 1 mol formaldehydu, natomiast korzystna zawartość węgla potasu wynosi od 1 do 2 mol na 1 mol formaldehydu. Korzystne jest stosowanie węgla potasu w postaci 40% wodnego roztworu. W przypadku użycia nieimmobilizowanego poli(glikolu etylenowego) reakcję według wynalazku korzystnie jest prowadzić w zakresie temperatur od 20°C do 30°C przez 10 min do 30 min, natomiast w przypadku użycia immobilizowanego poli(glikolu etylenowego) korzystnie prowadzić w temperaturze 40°C przez 1,5 do 2,5 h.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego o wzorze ogólnym 1, HO-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CHO, w procesie kondensacji krzyżowej aldehydu izomasłowego z formaldehydem **znamienny tym**, że aldehyd izomasłowy poddaje się reakcji kondensacji krzyżowej z 10–40% wodnym roztworem formaldehydu, gdzie stosunek molowy aldehydu izomasłowego do formaldehydu wynosi od 1:1 do 4:1, w obecności 0,1–100% molowych poli(glikolu etylenowego) o wzorze ogólnym 2, (RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>R', gdzie R, R' = -H lub -CH<sub>3</sub>, n = 5–300) lub poli(glikolu etylenowego) immobilizowanego na polistyrenie usieciowanym diwinylobenzenem o wzorze ogólnym 3 (P-CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>R, gdzie R = -H lub -CH<sub>3</sub>, n = 5–100, P – polistyren usieciowany 1–5% diwinylobenzenem, oraz wodnego roztworu węglanu sodu lub potasu o stężeniu od 10% do 50% wagowych, przy czym stosunek molowy węglanu sodu lub potasu do formaldehydu wynosi od 1:1 do 3:1, reakcję prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze od 293K do 333K w czasie od 5 min do 5 godzin, otrzymany aldehyd hydroksypiwalowy oddziela się z mieszaniny poreakcyjnej, oczyszcza przez destylację, ekstrakcję lub/i krystalizację.
2. Sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poli(glikol etylenowy) o wzorze ogólnym 2 wydziela się jako odrębna faza z fazy organicznej, otrzymanej w wyniku rozdziału faz po ekstrakcji warstwy wodnej.
3. Sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poli(glikol etylenowy) o wzorze ogólnym 2 oraz poli(glikol etylenowy) immobilizowany na polistyrenie usieciowanym diwinylobenzenem o wzorze ogólnym 3 jest zawracany do procesu otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego.

**Rysunek****Wzór 1****Wzór 2**

gdzie R, R' = -CH<sub>3</sub> lub -H, n = 5 – 300

**Wzór 3**

gdzie R = -CH<sub>3</sub> lub -H, n = 5 – 100, P – polistyren usieciowany 1- 5% diwinylobenzenem