

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **214523**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **394003**

(51) Int.Cl.
C07C 51/215 (2006.01)
C07C 65/21 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **23.02.2011**

(54) **Sposób wytwarzania kwasu 4-metoksybenzoesowego o wysokiej czystości z 4-metyloanizolu lub mieszaniny izomerów metyloanizolu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
27.08.2012 BUP 18/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.08.2013 WUP 08/13

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
JAN ZAWADIAK, Gliwice, PL
BEATA ORLIŃSKA, Gliwice, PL
MAREK MRZYCZEK, Katowice, PL
MICHAŁ KWIECIEŃ, Topola, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 214523 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu 4-metoksybenzoesowego o wysokiej czystości stosowanego jako składnik kosmetyków i preparatów dermatologicznych.

W europejskim opisie patentowym EP 0 858 835 A1 przedstawiono układ katalityczny składający się z N-hydroksyftalimidu i soli metalu przejściowego, wykazujący aktywność w reakcjach utleniania tlenem w formie czystej lub powietrzem, między innymi związków aromatycznych zawierających w swojej strukturze grupę metylową, w tym 4-metyloanizolu. Zastosowanie takiego układu katalitycznego w reakcjach utleniania tlenem skutkuje możliwością realizacji takich procesów w łagodnych warunkach z jednoczesnym uzyskaniem dużych wydajności. Opis ten przedstawia także możliwości zastosowania różnych rozpuszczalników, surowców oraz sposobów prowadzenia procesu i metod wydzielenia produktów.

Jako surowiec w procesie będącym przedmiotem patentu można stosować czysty 4-metyloanizol lub mieszaninę jego izomerów (2-metyloanizolu i 3-metyloanizolu), które często stanowią zanieczyszczenie 4-metyloanizolu. Pozwala to na stosowanie znacznie tańszego surowca, gdyż oddzielenie 4-metyloanizolu od pozostałych izomerów jest kosztowne i trudne ze względu na zbliżone właściwości fizykochemiczne.

Sposób polegający na reakcji utleniania 4-metyloanizolu lub mieszaniny jego izomerów, tlenem w obecności katalizatora, według wynalazku charakteryzuje się tym, że proces prowadzi się w kwasie octowym w zakresie temperatur od 70 do 110°C, a produkt wydziela się i oczyszcza przez oddestylowanie rozpuszczalnika i dodatek roztworu wodnego wodorotlenku metalu grupy pierwszej lub drugiej, a następnie przesączenie powstałej mieszaniny i zakwaszenie przesącza kwasem korzystnie solnym lub siarkowym (VI).

Proces prowadzi się w rozpuszczalniku, w którym rozpuszcza się substrat oraz katalizator tworząc homogeniczną mieszaninę reakcyjną, do której wprowadza się tlen poprzez układ barbotujący w reaktorze o dużym stosunku wysokości do średnicy oraz zaopatrzonym w mieszadło, w zakresie temperatur od 70°C do 110°C pod ciśnieniem atmosferycznym utrzymując natężenie przepływu tlenu na takim poziomie aby powierzchnia kontaktu substratu z tlenem była jak najlepsza, reaktor zaopatrzony być powinien w chłodnicę zawierającą do układu odparowującego rozpuszczalnik.

Korzystnie według wynalazku jest zastosowanie rozpuszczalnika w postaci kwasu octowego o stężeniu z zakresu od 80,0% do 99,9%, oraz jego objętości w stosunku do substratu z zakresu od 10 do 20 krotnego nadmiaru objętościowo.

Kwas 4-metoksybenzoesowy oczyszcza się poprzez przeprowadzenie go w sól metalu pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego a następnie strącenie w roztworze wodnym kwasem z grupy obejmującej kwas solny, kwas siarkowy (VI).

Według wynalazku, surowcem w procesie może być czysty 4-metyloanizol lub mieszanina jego izomerów o składzie: 2-metyloanizol (0-33%), 3-metyloanizol (0-67%), 4-metyloanizol (33-100%).

Rozpuszczalnik oddzielany jest od produktów reakcji poprzez destylację może być on według wynalazku zawrócony do procesu po uprzedniej analizie stężenia i ewentualnym uzupełnieniu świeżym lodowatym kwasem octowym, tak aby jego stężenie znajdowało się w zakresie od 80,0% do 99,9%.

Produkt według wynalazku oczyszczany jest poprzez przeprowadzenie go w sól metalu grupy pierwszej lub drugiej poprzez działanie na surowy produkt wodorotlenkiem metalu grupy pierwszej lub drugiej o stężeniu z zakresu od 0,1 do 57,0%, a następnie powstały roztwór zakwaszony kwasem solnym, kwasem siarkowym (VI) o stężeniu z zakresu od 0,1% do 98,0%. w lekko kwaśnym roztworze wodnym produkt wypada i oddzielony jest od roztworu poprzez sączenie a następnie suszony.

Wodorotlenki w procesie oczyszczania produktu według wynalazku wybiera się z wodorotlenków metali grupy pierwszej lub drugiej, korzystnie jest stosować wodorotlenek sodu lub potasu.

Kwas w procesie oczyszczania produktu według wynalazku wybiera się z grupy obejmującej kwas solny, kwas siarkowy, korzystnie jest stosować kwas solny.

Odpowiednim układem katalitycznym dla takiego procesu jest zestawienie N-hydroksyftalimidu z solą organiczną bądź nieorganiczną metalu grup przejściowych takich jak kobalt, mangan lub ich mieszaniny. Sole metali, kobaltu czy manganu mogą występować w postaci soli organicznych takich jak acetyloacetonian, octan czy stearynian lub w postaci soli nieorganicznej takiej jak chlorek.

Stężenie katalizatora dobiera się w ten sposób aby, stężenie N-hydroksyftalimidu mieściło się w zakresie od 2,5% do 10,0% molowych w stosunku do substratu, natomiast stężenie soli metalu przejściowego powinno wynosi 0,5% molowego w stosunku do substratu.

Sposób według wynalazku można realizować w wariacie periodycznym albo ciągłym, przy czym korzystny jest wariant periodyczny.

Proces korzystnie realizować jest w reaktorze okresowym o dużym stosunku wysokości do średnicy wyposażonym w układ doprowadzenia tlenu u jego dołu, w system mieszający oraz w chłodnicę zawierającą odparowany rozpuszczalnik na jego szczycie.

Sposób według wynalazku objaśniono na rysunku, który przedstawia schemat ideowy otrzymywania kwasu 4-metoksybenzoowego na drodze utleniania 4-metyloanizolu lub mieszaniny jego izomerów.

P r z y k ł a d 1:

Wytwarzanie kwasu 4-metoksybenzoowego z 4-metyloanizolu

Substancje wyjściowe (substrat i katalizator): 4-metyloanizol 14,66 g (120 mmol, 15,1 cm³), kwas octowy 99,9% 300 cm³ (314 g, 5200 mmol), N-hydroksyftalimid 1,96 g (12 mmol), acetyloacetonian kobaltu (II) 0,154 g (0,6 mmol), wprowadza się do reaktora szklanego zaopatrzonego w barbotkę, mieszadło mechaniczne. Mieszaninę doprowadzono do temperatury 80°C, cały czas mieszając. Kiedy mieszanina reakcyjna staje się układem homogenicznym rozpoczyna się wprowadzanie do układu drugiego z substratów - tlenu. Natężenie przepływu tlenu 40 cm³/min. Proces w takich warunkach prowadzi się przez 3 godziny.

Po trzech godzinach, mieszaninę poreakcyjną destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem (20 mmHg) do całkowitego oddestylowania rozpuszczalnika. Otrzymany osad przemywa się mieszaniną etanol: woda, w stosunku 1:1 a następnie suszy. W ten sposób uzyskuje się wydajność kwasu 4-metoksybenzoowego o temperaturze topnienia 175-180°C na poziomie 77,0%.

Produkt uzyskany traktuje się wodnym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu ok. 5%. Następnie uzyskaną mieszaninę zakwasza się 10% roztworem wodnym kwasu solnego, następnie uzyskaną zawiesinę sączy się w celu oddzielenia produktu, po czym osad suszy się. Stosując taką metodę oczyszczania uzyskuje się kwas 4-metoksybenzoowy o temperaturze topnienia 181-184°C z wydajnością kwasu 4-metoksybenzoowego względem substratu na poziomie 62%.

P r z y k ł a d 2:

Wytwarzanie kwasu 4-metoksybenzoowego z 4-metyloanizolu

Substancje wyjściowe (substrat i katalizator): 4-metyloanizol 14,66 g (120 mmol, 15,1 cm³), kwas octowy 99,9% 300 cm³ (314 g, 5200 mmol), N-hydroksyftalimid 1,96 g (12 mmol), acetyloacetonian kobaltu (II) 0,154 g (0,6 mmol), wprowadza się do reaktora szklanego zaopatrzonego w barbotkę, mieszadło mechaniczne. Mieszaninę doprowadzono do temperatury 80°C, cały czas mieszając. Kiedy mieszanina reakcyjna staje się układem homogenicznym rozpoczyna się wprowadzanie do układu drugiego z substratów - tlenu. Natężenie przepływu tlenu 40 cm³/min. Proces w takich warunkach prowadzi się przez 3 godziny.

Po trzech godzinach, mieszaninę poreakcyjną destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem (20 mmHg) do całkowitego oddestylowania rozpuszczalnika. Otrzymany osad traktuje się wodnym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu ok. 5%, następnie uzyskaną mieszaninę sączy się i otrzymany przesącz zakwasza się 10% roztworem wodnym kwasu solnego. Otrzymaną zawiesinę sączy się w celu oddzielenia produktu, po czym osad suszy się. Stosując taką metodę oczyszczania uzyskuje się kwas 4-metoksybenzoowy o temperaturze topnienia 173-178°C z wydajnością kwasu 4-metoksybenzoowego względem substratu na poziomie 77,4%.

P r z y k ł a d 3:

Wytwarzanie kwasu 4-metoksybenzoowego z mieszaniny izomerów metyloanizolu.

Substancje wyjściowe (substrat i katalizator): 2-metyloanizol 4,89 g (40 mmol, 5,0 cm³), 3-metyloanizol 4,89 g (40 mmol, 5,0 cm³), 4-metyloanizol 4,89 g (40 mmol, 5,0 cm³), kwas octowy 99,9% 300 cm³ (314 g, 5200 mmol), N-hydroksyftalimid 1,96 g (12 mmol), acetyloacetonian kobaltu (II) 0,154 g (0,6 mmol), wprowadza się do reaktora szklanego zaopatrzonego w barbotkę, mieszadło mechaniczne. Mieszaninę doprowadzono do temperatury 80°C, cały czas mieszając. Kiedy mieszanina reakcyjna staje się układem homogenicznym rozpoczyna się wprowadzanie do układu drugiego z substratów - tlenu. Natężenie przepływu tlenu 40 cm³/min. Proces w takich warunkach prowadzi się przez 3 godziny.

Po trzech godzinach, mieszaninę poreakcyjną destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem (20 mmHg) do całkowitego oddestylowania rozpuszczalnika. Otrzymany osad przemywa się mieszaniną etanol: woda. W stosunku 1:1 a następnie suszy. W ten sposób uzyskuje się wydajność kwasu 4-metoksybenzoowego o temperaturze topnienia 175-180°C na poziomie 53,1% względem 4-metyloanizolu.

Produkt uzyskany traktuje się wodnym roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu ok. 5%, następnie uzyskaną mieszaninę zakwasza się 10% roztworem wodnym kwasu solnego, następnie uzyskaną zawiesinę sączy się w celu oddzielenia produktu, po czym osad suszy się. Stosując taką metodę oczyszczania uzyskuje się kwas 4-metoksybenzoesowy o temperaturze topnienia 182-187°C z wydajnością kwasu 4-metoksybenzoesowego względem 4-metyloanizolu na poziomie 41,7%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu 4-metoksybenzoesowego polegający na reakcji utleniania 4-metyloanizolu lub jego izomerów, tlenem w obecności katalizatora, w kwasie octowym w zakresie temperatur od 70 do 110°C, **znamienny tym**, że produkt wydziela się i oczyszcza się przez przeprowadzenie go w sól metalu grupy pierwszej lub drugiej poprzez działanie na surowy produkt wodorotlenkiem metalu grupy pierwszej lub drugiej, a następnie zakwasza się kwasem korzystnie solnym lub siarkowym (VI).

2. Sposób wytwarzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się 4-metyloanizol lub mieszaninę jego izomerów o składzie: 2-metyloanizol (0-67%), 3-metyloanizol (0-67%), 4-metyloanizol (33-100%).

Rysunek

Schemat ideowy otrzymywania kwasu 4-metoksybenzoesowego na drodze utleniania 4-metyloanizolu lub mieszaniny jego izomerów.

