

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039158**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.12.13

(21) Номер заявки
201492263

(22) Дата подачи заявки
2013.06.03

(51) Int. Cl. **C08G 63/78** (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01)
C12P 7/18 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

(31) **2012-128064**

(32) **2012.06.05**

(33) **JP**

(43) **2015.04.30**

(86) **PCT/JP2013/065365**

(87) **WO 2013/183590 2013.12.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**МИЦУБИСИ КЕМИКАЛ
КОРПОРЕЙШН (JP);
ДЖЕНОМАТИКА, ИНК. (US)**

(72) Изобретатель:
**Уцуномия Масару, Идзава Юсуке,
Кониси Норикадзу, Мацудзono
Синитиро, Судзуки Такаюки (JP),
Джепс Майкл, Берк Марк, Кларк
Уоррен (US)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **WO-A1-2013005749
US-A1-20120046427
WO-A2-2007089653
JP-A-2006328380**

(57) Целью изобретения является разработка способа получения полибутилентерефталата (ПБТ) с прекрасным цветом с использованием полученного на основе биомассы 1,4-бутандиола (БД). Изобретение относится к способу получения ПБТ, включающему стадию проведения реакции этерификации или перекрестной этерификации диольного компонента, содержащего сырьевой материал 1,4-БД, имеющего содержание азота от 0,01 до 50 ч./млн (мас.), и компонента дикарбоновой кислоты и стадию поликонденсации для получения ПБТ из реагента, где содержание гамма-бутиролактона в сырьевом материале 1,4-БД составляет от 1 до 100 ч./млн (мас.).

B1**039158****039158****B1**

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения полибутилентерефталата с прекрасным цветом из полученного из биомассы 1,4-бутандиола в качестве сырьевого материала.

Уровень техники

Полибутилентерефталат (здесь и далее иногда используют сокращение "ПБТ" (PBT)), который является типичным инженерным пластиком наряду с термопластичными полиэфирными смолами, является превосходным ввиду легкости процесса формования, механических свойств, теплостойкости, стойкости к химическому воздействию, свойства удерживания запаха и других физических и химических свойств. Таким образом, ПБТ широко использовали в качестве материала для литых деталей, таких как автомобильные детали, электрические и электронные детали и детали для точного измерительного прибора. В последнее время, так как ПБТ также широко используют в области потребительских товаров общего назначения, таких как пленка, полотно, монофиламент и волокна, используя его прекрасные свойства, требуется ПБТ с прекрасным цветом.

ПБТ обычно может быть получен при взаимодействии терефталевой кислоты или ее алкилового сложного эфира с 1,4-бутандиолом (здесь и далее иногда используют сокращение "1,4-БД" (1,4-BG)). Однако, так как 1,4-БД легко превращается в тетрагидрофуран (здесь и далее иногда используют сокращение "ТГФ" (THF)) во время этой реакции, необходим способ получения ПБТ с высоким выходом, в котором превращение 1,4-БД в ТГФ предотвращено.

Кроме того, с растущим спросом на строительство устойчивого общества при получении ПБТ желательна переключенность от материалов, полученных из ископаемого топлива, как и при получении энергии. Когда в качестве сырьевого материала не используют ископаемое топливо, полученный на основе биомассы материал, полученный из растений и подобного материала, в качестве исходных материалов, является одним из возможных сырьевых материалов. Также, что касается 1,4-БД, который является сырьевым материалом ПБТ, то был изучен способ получения ПБТ из полученного на основе биомассы 1,4-БД в качестве исходного материала.

Однако цвет полученного ПБТ ухудшается, когда используют сырьевой материал 1,4-БД, полученный на основе биомассы, в сравнении с цветом ПБТ, произведенным из сырьевого 1,4-БД, который получен из ископаемого топлива, такого как нефть. Основной причиной ухудшения цвета, как полагают, является азотсодержащий компонент в ПБТ. Кроме того, полагают, что компоненты, отличные от этого компонента, также оказывают влияние на цвет ПБТ.

Патентный документ 1 описывает методику получения ПБТ из полученного на основе биомассы сырьевого материала и описывает, что ПБТ с содержанием азота 50 ч./млн (мас.) или меньше получают путем установки содержания азота в полученном на основе биомассы сырьевом 1,4-БД в пределах от 0,01 до 50 ч./млн (мас.). Патентный документ 1 также описывает, что, хотя 1-ацетокси-4-гидроксипутан (здесь и далее также используют сокращение "1,4-АГБ" (1,4-HAB)), находящийся в сырьевом материале 1,4-БД, задерживает реакцию поликонденсации ПБТ и вызывает окрашивание ПБТ, окрашивание ПБТ вследствие замедления поликонденсации может быть уменьшено за счет использования в качестве сырьевого материала 1,4-БД, полученного из сырьевого 1,4-БД с контролируемой концентрацией азота.

Кроме того, известно, что гамма-бутиролактон (здесь и далее иногда используют сокращение "ГБЛ" (GBL)) образуется в качестве побочного продукта при обычных способах получения 1,4-БД. Например, патентный документ 2 описывает, что гамма-бутиролактон производят в качестве побочного продукта, когда сырой гидрированный продукт, содержащий 1,4-БД, получают путем гидрирования малеиновой кислоты, янтарной кислоты, малеинового ангидрида, фумаровой кислоты и/или подобных соединений, в способе получения 1,4-БД из сырьевого материала, полученного из ископаемого топлива.

В качестве способов получения 1,4-БД из полученного на основе биомассы сырьевого материала патентный документ 3 описывает проведение на полученной на основе биомассы янтарной кислоте химического восстановления или биотехнического гидрирования с получением 1,4-БД, и патентный документ 4 описывает способ получения 1,4-БД путем прямой ферментации из бактериальных клеток.

Список цитирования.

Патентные документы.

Патентный документ 1: JP-A-2008-101143 (термин "JP-A", используемый в данном случае, означает "нерассмотренную опубликованную японскую патентную заявку").

Патентный документ 2: JP-A-11-240846.

Патентный документ 3: JP-A-2009-077719.

Патентный документ 4: JP-T-2010-521182 (термин "JP-T", используемый в данном случае, означает "опубликованный японский перевод патентной заявки РСТ").

Сущность изобретения

Техническая проблема.

Однако в способе, описанном в патентном документе 3, наиболее вероятно имеет место образование побочного продукта ГБЛ, так как гидрирование проводят аналогично, как и в способе патентного документа 2. Кроме того, в способе патентного документа 4 ГБЛ наиболее вероятно образуется в качестве побочного продукта посредством метаболического пути и подобным способом.

Кроме того, патентные документы 1-4, приведенные выше, не описывают зависимость между гамма-бутиролактоном и азотсодержащим соединением, находящимися в сырьевом материале 1,4-БД.

Более того, установлено, что, даже если содержание азотсодержащего соединения в сырьевом материале 1,4-БД контролируют, чтобы предупредить окрашиванием ПБТ, что вызывает задержку полимеризации вследствие 1,4-АГБ в сырьевом материале 1,4-БД, излишнее окрашивание ПБТ не всегда может быть предупреждено, хотя замедление полимеризации и может быть предупреждено.

Изобретение выполнено с учетом описанных выше проблем, и его цель состоит в разработке способа получения ПБТ с прекрасным цветом эффективно из полученного на основе биомассы 1,4-БД в качестве сырьевого материала.

Решение проблемы.

Для решения описанных выше проблем заявители настоящего изобретения провели всесторонние и интенсивные исследования. В результате установлено, что соединение образуется по реакции гамма-бутиролактона, находящегося в сырьевом материале 1,4-БД, с азотсодержащим соединением в сырьевом материале 1,4-БД во время получения ПБТ, и это соединение вызывает дополнительное окрашивание ПБТ. Кроме того, установлено, что ПБТ с прекрасным цветом может быть получен путем настройки содержания гамма-бутиролактона в 1,4-БД до определенного количества, когда ПБТ производят из 1,4-БД, включающего азотсодержащее соединение. В результате изобретение было осуществлено.

То есть, основная суть изобретения изложена в приведенных ниже пп.1-6.

1. Способ получения полибутилентерефталата, включающий стадию (а) проведения реакции этерификации или реакции перекрестной этерификации диольного компонента, содержащего полученный на основе биомассы сырьевой материал 1,4-бутандиола, имеющий содержание азота от 0,01 до 50 ч./млн (мас.), и компонента дикарбоновой кислоты, содержащего терефталевую кислоту или алкилтерефталат, и стадию реакции поликонденсации (b) проведения реакции поликонденсации реагента, полученного на стадии (а), и получения полибутилентерефталата, где содержание гамма-бутиролактона в сырьевом материале 1,4-бутандиола составляет от 1 до 100 ч./млн (мас.).

2. Способ получения полибутилентерефталата, описанный в п.1, который дополнительно включает стадию получения сырьевого материала 1,4-бутандиола путем очистки полученного на основе биомассы сырого 1,4-бутандиола, где эту стадию проводят перед стадией (а).

3. Способ получения полибутилентерефталата, описанный в п.2, где содержание гамма-бутиролактона в сыром 1,4-бутандиоле составляет от 101 ч./млн (мас.) до 2 мас. %.

4. Способ получения полибутилентерефталата, описанный в любом из пп.1-3, где содержание 1-ацетоки-4-гидроксипутана в сырьевом материале 1,4-бутандиола составляет от 1 до 99 ч./млн (мас.).

5. Способ получения полибутилентерефталата, описанный в любом из пп.1-4, который дополнительно включает стадию непосредственно получения сырьевого материала 1,4-бутандиола или сырого 1,4-бутандиола по меньшей мере из одного углеродного источника, выбранного из группы, включающей глюкозу, фруктозу, ксилитозу и сахарозу, методом ферментации.

6. Способ получения полибутилентерефталата, описанный в любом из пп.1-5, который дополнительно включает стадию получения сырьевого материала 1,4-бутандиола или сырого 1,4-бутандиола из материала биомассы с использованием следующего биокатализатора на основе искусственного микроорганизма: биокатализатор на основе искусственного микроорганизма: биокатализатор на основе микроорганизма, который содержит микроорганизм, содержащий по меньшей мере один внешний фрагмент нуклеиновой кислоты, кодирующий дегидрогеназу 4-гидроксипутановой кислоты, сукцинил-СоА-синтетазу, СоА-зависимую сукцинат-полуальдегид-дегидрогеназу или декарбоксилазу α -кетоглутарата, и имеющий биосинтетический путь 4-гидроксипутановой кислоты, и в котором микроорганизм содержит внешний фрагмент нуклеиновой кислоты в количестве, достаточном для выделения мономера 4-гидроксипутановой кислоты.

Положительные эффекты изобретения.

В соответствии с изобретением ПБТ с прекрасным цветом может быть эффективно получен из полученного на основе биомассы 1,4-БД в качестве сырьевого материала.

Краткое описание чертежей

Фигура представляет собой диаграмму, показывающую корреляцию между цветами ПБТ, полученных способом получения ПБТ в соответствии с изобретением (азотсодержащий био-метод) и обычными способами получения ПБТ (ископаемые методы), и содержаниями ГБЛ в сырьевом материале 1,4-БД.

Описание вариантов осуществления

Настоящее изобретение ниже описано более подробно, но соответствующие требования, описанные ниже, являются типичным примером варианта осуществления настоящего изобретения, и настоящее изобретение не ограничено ими.

В частности, численный интервал, выраженный путем использования выражения "от (численное значение) до (численное значение)" в описании настоящего изобретения означает интервал, который включает численные значения до и после "от" в качестве нижней границы и верхней границы соответственно. Кроме того, нижняя граница или верхняя граница в описании настоящего изобретения означает интервал, который включает численное значение нижней границы или верхней границы.

В частности, в описании настоящего изобретения выражение "% мас.", "ч./млн (мас.)", "массовые части" и "массовое отношение" имеет то же значения, что и "мас.%", "ч./млн по массе", "части по массе" и "отношение по массе" соответственно. Также, когда просто обозначено как "ч./млн", это указывает на "ч./млн (мас.)".

Сырьевые материалы для получения ПБТ.

В настоящем изобретении ПБТ получают путем проведения реакции этерификации или реакции перекрестной этерификации компонента дикарбоновой кислоты, содержащего терефталевую кислоту или алкилтерефталат, и диольного компонента, содержащего полученный из биомассы сырьевой материал 1,4-бутандиола; и затем проведения реакции поликонденсации реагента. В этой связи алкильная группа, имеющая от 1 до 3 атомов углерода, является предпочтительной в качестве алкильной группы алкилтерефталата.

Содержание терефталевой кислоты или алкилтерефталата, используемых в качестве сырьевого материала, предпочтительно составляет 80 мол.% или больше от всего компонента дикарбоновой кислоты, и содержание дополнительно предпочтительно составляет 90 мол.% или больше и наиболее предпочтительно 100 мол.%.

Содержание полученного из биомассы сырьевого материала 1,4-БД предпочтительно составляет 80 мол.% или больше от всего диольного компонента, и содержание компонента дополнительно предпочтительно составляет 90 мол.% или больше и особенно предпочтительно 99 мол.% или больше.

Предпочтительно, чтобы процентное содержание терефталевой кислоты или алкилтерефталата во всем компоненте дикарбоновой кислоты и процентное содержание полученного из биомассы 1,4-БД во всем диольном компоненте составляло не меньше, чем указанные выше нижние границы, так как формованная деталь, по-видимому, будет прекрасной по механической прочности, теплостойкости, свойству удерживать запах и т.д., с учетом кристаллизации, когда материал формуют в электрическую деталь или подобную деталь, или с учетом ориентационной кристаллизации молекулярных цепочек за счет вытягивания, когда материал формуют в пленку, волокна или подобные изделия.

Компонент дикарбоновой кислоты в качестве сырьевого материала может содержать другой компонент дикарбоновой кислоты, помимо терефталевой кислоты или алкилтерефталата в качестве основного компонента, и также допустимо добавление другого компонента дикарбоновой кислоты в реактор с терефталевой кислотой или алкилтерефталатом.

Примерами другого компонента дикарбоновой кислоты являются ароматические дикарбоновые кислоты, такие как фталевая кислота, изофталевая кислота, дибромизофталевая кислота, сульфоизофталат натрия, фенилендиоксидикарбоновая кислота, 4,4'-дифенилдикарбоновая кислота, 4,4'-дифениловый эфир дикарбоновой кислоты, 4,4'-дифенилкетон дикарбоновой кислоты, 4,4'-дифеноксизтандикарбоновая кислота, 4,4'-дифенилсульфон дикарбоновой кислоты и 2,6-нафталиндикарбоновая кислота и их эфир-образующие производные; алициклические дикарбоновые кислоты, такие как гексагидротерефталевая кислота и гексагидроизофталевая кислота и их эфир-образующие производные; и дикарбоновые кислоты с алифатической цепочкой, такие как янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, пимелиновая кислота, субериновая кислота, азелаиновая кислота, себациновая кислота, ундекадикарбоновая кислота и додекадикарбоновая кислота и их эфир-образующие производные. Любой тип таких компонентов может быть использован отдельно или может быть использована смесь двух или более их типов.

Диольный компонент в качестве сырьевого материала может содержать другой диольный компонент, помимо полученного из биомассы сырьевого материала 1,4-БД, и также допустимо добавление другого диольного компонента в реактор с полученным из биомассы сырьевым материалом 1,4-БД.

Примерами другого диольного компонента являются диолы с алифатической цепочкой, такие как этиленгликоль, триметиленгликоль, пентаметиленгликоль, гексаметиленгликоль, октаметиленгликоль, декаметиленгликоль, неопентилгликоль, 2-метил-1,3-пропандиол, 1,2-бутандиол, 1,3-бутандиол, 2,3-бутандиол, 1,3-пентандиол, 2,3-пентандиол, 2-этил-2-бутил-1,3-пропандиол, полиэтиленгликоль и политетраметиленгликоль; алициклические диолы, такие как 1,2-циклогександиол, 1,4-циклогександиол, 1,1-циклогександиметил, 1,4-циклогександиметил и 2,5-норборнандиметил; ароматические диолы, такие как ксилиленгликоль, 4,4'-дигидроксибифенил, 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)пропан, 2,2-бис-(4'-β-гидроксиэтоксифенил)пропан, бис-(4-гидроксифенил)сульфон и бис-(4'-β-гидроксиэтоксифенил)-сульфоновая кислота; аддукт этиленоксида или аддукт пропиленоксида 2,2-бис-(4'-гидроксифенил)-пропана; и 1,4-БД, отличный от полученного из биомассы 1,4-БД. Любой тип таких компонентов может быть использован отдельно или может быть использована смесь двух или более их типов.

В качестве сырьевых материалов ПБТ следующие компоненты также могут быть использованы в качестве компонентов сополимеризации, помимо приведенного выше компонента дикарбоновой кислоты и диольного компонента.

Примеры компонентов сополимеризации включают гидроксикарбоновые кислоты, такие как гликолевая кислота, п-гидроксibenзойная кислота и п-β-гидроксиэтоксibenзойная кислота; монофункциональные компоненты, такие как алкоксикарбоновая кислота, стеариловый спирт, генэйкозанол, октакозанол, бензиловый спирт, стеариновая кислота, бегеновая кислота, бензойная кислота, трет-

бутилбензойная кислота и бензоилбензойная кислота; и (три-поли)функциональные компоненты, такие как трикарбаллиловая кислота, тримеллитовая кислота, тримезиновая кислота, пиромеллитовая кислота, нафталинтетракарбоновая кислота, галлиевая кислота, триметилолэтан, триметилпропан, глицерин, пентаэритрит и сахарный эфир. Любой тип таких компонентов сополимеризации может быть использован отдельно или может быть использована смесь двух или более их типов.

Полученный на основе биомассы сырьевой материал 1,4-БД.

Сырьевой материал 1,4-БД, используемый для получения ПБТ в изобретении, представляет собой полученный на основе биомассы 1,4-БД и является предпочтительным с точки зрения защиты окружающей среды.

Материал биомассы включает материал, в котором световая энергия солнца преобразована в форму крахмала, целлюлозы или подобного материала за счет фотонного синтеза растений и запасена, организм животного, который растет при поедании растений, продукт, полученный путем переработки растительного организма или животного организма, и т.д.

Говоря точнее, можно упомянуть древесину, рисовую солому, рисовые отруби, просроченный рис, зерно, сахарный тростник, маниоку, саговую пальму, соевую пульпу, кукурузные початки, выжимки тапиоки, багассу, выжимки растительного масла, картофель, гречневую крупу, соевые бобы, жир, макулатуру, остатки бумажного производства, остатки рыбной продукции, выделения домашних животных, шлам сточных вод, пищевые отходы и подобные материалы. Из них предпочтительны растительные материалы, такие как древесина, рисовая солома, просроченный рис, зерно, сахарный тростник, маниока, саговая пальма, соевая пульпа, кукурузные початки, выжимки тапиоки, багасса, выжимки растительного масла, картофель, гречневая крупа, соевые бобы, жир, макулатура и остатки бумажного производства. Более предпочтительными материала являются древесина, рисовая солома, просроченный рис, зерно, сахарный тростник, маниока, саговая пальма, картофель, жир, макулатура, остатки бумажного производства и подобные материалы, и наиболее предпочтительными материалами являются зерно, сахарный тростник, маниока и саговая пальма.

Материалы биомассы обычно содержат атом азота, много щелочных металлов и щелочноземельных металлов, таких как Na, K, Mg и Ca.

Такие материалы биомассы приводят к углеродным источникам посредством известной стадии (предварительной обработки)/осахаривания и подобной стадии, такой как химическая обработка с использованием кислоты, щелочи или подобного вещества, биологическая обработка с использованием микроорганизма и физическая обработка, хотя способ особенно не ограничен. Такая стадия часто включает стадию уменьшения размера посредством предварительной обработки для измельчения, обрезки или раздавливания материала биомассы, и, если необходимо, дополнительно включает стадию измельчения в порошок с использованием размалывающей машины или мельницы.

Материал биомассы, который таким образом был уменьшен в размерах, обычно приводят к углеродному источнику путем дополнительной стадии (предварительной обработки)/осахаривания. Примерами конкретного способа являются: химические способы, такие как кислотная обработка с использованием сильной кислоты, такой как серная кислота, азотная кислота, соляная кислота или фосфорная кислота; щелочная обработка, способ струйной обработки замораживающими парами аммиака, экстракция растворителем, обработка сверхкритической жидкостью и обработка окисляющим агентом; физические способы, такие как измельчение; пароструйный способ, микроволновая обработка и облучение электронными лучами; и биологическая обработка, такая как гидролиз путем обработки микроорганизмом или ферментом.

Как правило, в качестве источника углерода, выделенного из описанных выше материалов биомассы, используют перечисленные ниже ферментативные карбогидраты и подобные материалы: гексозы, такие как глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза, сорбоза и тагатаза; пентозы, такие как арабиноза, ксилоза, рибоза, ксилулоза и рибулоза; ди- и полисахариды, такие как пентозан, сахароза, крахмал и целлюлоза; жир, такой как масляная кислота, капроновая кислота, каприловая кислота, каприновая кислота, лауриновая кислота, миристиновая кислота, пальмитиновая кислота, пальмитолеиновая кислота, стеариновая кислота, олеиновая кислота, линолевая кислота, линоленовая кислота, монокутиновая кислота, арахидоновая кислота, эйкозеновая кислота, арахидоновая кислота, бегеновая кислота, эруковая кислота, докозапентаеновая кислота, докозагексаеновая кислота, лигноцериновая кислота и селажолеиновая кислота; и полиспирты, такие как глицерин, маннит, ксилит и рибит. Из них гексозы, пентозы или дисахариды, такие как глюкоза, фруктоза, ксилоза или сахароза, являются предпочтительными, и особенно предпочтительна глюкоза. Целлюлоза, которая является основным компонентом бумаги, также предпочтительна в качестве источника углерода растительного происхождения в более широком смысле.

Как правило, сырьевой материал 1,4-БД синтезируют из таких углеродных источников методом ферментации за счет микробного преобразования, методом химического превращения, включающим реакционную стадию, такую как гидролиз, реакция дегидратации, реакция гидратации или реакция окисления, и комбинацию способа ферментации и способа химического превращения. Из таких способов предпочтительным является способ ферментации микробным преобразованием.

Микроорганизм, используемый в способе ферментации микробным преобразованием, особенно не

ограничен, и его примеры включают дифтериеподобные бактерии, *Escherichia coli*, *Anaerobiospirillum*, *Actinobacillus*, мицелиальные грибы и дрожжи. Из приведенных выше микроорганизмов предпочтительными являются дифтериеподобные бактерии, *Escherichia coli*, *Anaerobiospirillum* и дрожжи, и более предпочтительны дифтериеподобные бактерии, *Escherichia coli* и дрожжи. Особенно предпочтительны *Escherichia coli*.

В случае способа ферментации микробным преобразованием, так как сырьевой материал 1,4-БД может быть произведен эффективно, микробное преобразование является особенно предпочтительно преобразованием с использованием биокатализатора на основе искусственного микроорганизма, и предпочтительно использовать биокатализатор на основе искусственного микроорганизма, который содержит микроорганизм, содержащий, по меньшей мере, один внешний фрагмент нуклеиновой кислоты, кодирующий дегидрогеназу 4-гидроксипантеновой кислоты, сукцинил-CoA-синтетазу, CoA-зависимую сукцинат-полуальдегид-дегидрогеназу или декарбоксилазу α -кетоглутарата, и имеющий биосинтетический путь 4-гидроксипантеновой кислоты, и в котором микроорганизм содержит внешний фрагмент нуклеиновой кислоты в количестве, достаточном для выделения мономера 4-гидроксипантеновой кислоты.

Полученный на основе биомассы сырьевой материал 1,4-БД, используемый в изобретении, может быть произведен непосредственно способом ферментации из описанных выше углеродных источников, таких как глюкоза, фруктоза, ксилитоза и сахароза, или может быть получен путем превращения янтарной кислоты, янтарного ангидрида, эфира янтарной кислоты, гамма-бутиролактона, их производных и подобных соединений, полученных методом ферментации, в 1,4-БД по химической реакции. С другой стороны, 1,4-БД может быть произведен из пропилена, бутадиена, бутана, ацетилен, синтетического газа и т.д., полученных методом ферментации. Из этих способов способ, в котором сырьевой материал 1,4-БД непосредственно получен методом ферментации, является эффективным и, следовательно, предпочтительным.

Примерами катализаторов восстановления для гидрирования янтарной кислоты являются Pd, Ru, Re, Rh, Ni, Cu, Co и их соединения. Более конкретно, можно упомянуть Pd/Ag/Re, Ru/Ni/Co/ZnO, Cu/оксид Zn, Cu/Zn/оксид Cr, Ru/Re, Re/C, Ru/Sn, Ru/Pt/Sn, Pt/Re/щелочь, Pt/Re, Pd/Co/Re, Cu/Si, Cu/Cr/Mn, ReO/CuO/ZnO, CuO/CrO, Pd/Re, Pd/CuO/CrO₃, фосфат Ru, Ni/Co, Co/Ru/Mn, Cu/Pd/KOH, Cu/Cr/Zn и подобные соединения. Из них предпочтительными являются Ru/Sn или Ru/Pt/Sn с учетом активной точки катализатора.

Кроме того, также используют способ получения сырьевого материала 1,4-БД из материала биомассы с использованием комбинации с известной в органической химии каталитической реакцией. Например, когда в качестве материала биомассы используют пентозу, сырьевой материал 1,4-БД может быть легко произведен комбинацией известной реакции дегидратации и каталитической реакции.

Сырьевой материал 1,4-БД, полученный из материала биомассы, содержит азотсодержащее соединение в качестве примесей вследствие ферментативной обработки и обработки для очистки, включающей стадию нейтрализации кислоты. Говоря точнее, присутствует азотсодержащее соединение, образованное из аминокислоты, белка, мочевины или броидильной бактерии.

В сырьевом материале 1,4-БД, полученном из материала биомассы, который служит в качестве сырьевого материала для ПБТ в изобретении, верхняя граница содержания азота обычно составляет 50 ч./млн, предпочтительно 20 ч./млн, также предпочтительно 10 ч./млн и более предпочтительно 5 ч./млн, в значениях массового отношения к сырьевому материалу 1,4-БД. Нижняя граница обычно составляет 0,01 ч./млн и предпочтительно 0,1 ч./млн, и нижняя граница особенно предпочтительно составляет 0,2 ч./млн ввиду экономической эффективности стадии очистки.

Чем ниже содержание азота в сырьевом материале 1,4-БД, тем более вероятно, что произведенный ПБТ будет иметь предпочтительный цвет и т.д. С другой стороны, более высокое содержание является экономически полезным, так как стадия очистки становится проще и степень превращения 1,4-БД в ПБТ может быть удержана низкой по ходу реакции получения ПБТ.

В изобретении содержание азота в 1,4-БД может быть измерено методом, описанным ниже в примерах, но метод измерения не ограничен этим методом.

Не ясно, почему скорость реакции поликонденсации, цвет и т.д. имеют тенденцию быть предпочтительными, когда содержание азота в сырьевом материале 1,4-БД, используемом для получения ПБТ в изобретении, составляет от 0,01 до 50 ч./млн (мас.).

Однако предполагают, что это происходит вследствие того, что образование вызывающего окрашивание вещества, которое ингибирует реакцию поликонденсации и ухудшает цвет ПБТ подобно азотсодержащему соединению, может быть предотвращено во время стадии очистки, которая включает обработку и перегонку раствора ферментации и которая служит для контролирования содержания азота в сырьевом материале 1,4-БД.

Например, ГБЛ присутствует в сырьевом материале 1,4-БД, используемом в изобретении. ГБЛ, как полагают, образует производные азотсодержащего соединения и различные амиды, амины, аминокислоты и т.д. и производные являются высоко реакционноспособными, би- или полифункциональными компонентами. Таким образом, полагают, что компонент, который значительно ухудшает цвет ПБТ, входит в состав таких производных.

Что касается содержания азота в полученном на основе биомассы сырьевом материале 1,4-БД, то,

когда сырьевой материал 1,4-БД получают путем гидрирования янтарной кислоты, полученной ферментацией материала биомассы, например, количество азотсодержащего соединения в янтарной кислоте можно контролировать за счет условий ферментации, условий нейтрализации аммиаком, условий кристаллизации янтарной кислоты или др. Содержание азота в 1,4-БД, полученном гидрированием янтарной кислоты, можно контролировать условиями очистки, включающей перегонку. Кроме того, когда сырьевой материал 1,4-БД получают напрямую ферментацией материала биомассы, содержание азота может быть проконтролировано за счет условий ферментации, условий нейтрализации аммиаком, условиями очистки, включающей перегонку полученного 1,4-БД, или др.

Полученный на основе биомассы сырьевой материал 1,4-БД, как правило, содержит ГБЛ в качестве примесей. Например, когда сырьевой материал 1,4-БД производят гидрированием через малеиновую кислоту, янтарную кислоту, янтарный альдегид, эфир янтарной кислоты или др. в качестве промежуточного соединения или когда 2-гидрокситетрагидрофуран присутствует в качестве примесей и дегидрирование 2-гидрокситетрагидрофурана нарастает, сырьевой материал 1,4-БД содержит ГБЛ в виде примесей. Также, когда сырьевой материал 1,4-БД получают напрямую способом ферментации из материала биомассы, полагают, что гидрирование малеиновой кислоты, янтарной кислоты, янтарного ангидрида, эфира янтарной кислоты или подобных соединений нарастает в ферментаторе, и ГБЛ образуется в качестве побочного продукта.

Когда сырьевой материал 1,4-БД, используемый для получения ПБТ в изобретении, представляет собой сырой 1,4-БД, содержащий большое количество ГБЛ, образованного в качестве побочного продукта, как объяснялось выше, сырой 1,4-БД может быть очищен с получением сырьевого материала 1,4-БД. В сыром 1,4-БД верхняя граница содержания ГБЛ, как правило, составляет 2 мас.%, предпочтительно 1 мас.%, также предпочтительно 1000 ч./млн, особенно предпочтительно 200 ч./млн и наиболее предпочтительно 180 ч./млн в значениях массового отношения к сырому 1,4-БД. Нижняя граница, как правило, составляет 101 ч./млн и предпочтительно 120 ч./млн, и нижняя граница особенно предпочтительно составляет 150 ч./млн с точки зрения экономической эффективности стадии ферментации и стадии гидрирования.

В полученном на основе биомассы сырьевом материале 1,4-БД, используемом при получении ПБТ в изобретении, верхняя граница содержания ГБЛ, как правило, составляет 100 ч./млн, предпочтительно 50 ч./млн, также предпочтительно 40 ч./млн, особенно предпочтительно 30 ч./млн и наиболее предпочтительно 20 ч./млн в значениях массового отношения к сырьевому материалу 1,4-БД. Нижняя граница, как правило, составляет 1 ч./млн и предпочтительно 2 ч./млн, и нижняя граница особенно предпочтительно составляет 5 ч./млн с точки зрения экономической эффективности стадии очистки.

Чем ниже содержание ГБЛ в сырьевом материале 1,4-БД, содержащем азотсодержащее соединение, тем более вероятно, что скорость реакции поликонденсации во время получения ПБТ и цвет произведенного ПБТ будут предпочтительными. С другой стороны, более высокое содержание является экономически выгодным, так как стадия очистки становится проще. В изобретении цвет полученного ПБТ может быть скорректирован за счет контролирования содержания ГБЛ в сырьевом материале 1,4-БД в описанном выше интервале.

В этой связи содержание ГБЛ в сырьевом 1,4-БД или сыром 1,4-БД измеряют методом, описанным ниже в примерах.

Не ясно, почему скорость реакции поликонденсации и цвет имеют тенденцию быть предпочтительными, когда содержание ГБЛ в полученном на основе биомассы сырьевом материале 1,4-БД, используемом для получения ПБТ в данном изобретении, составляет от 1 до 100 ч./млн (мас.). Однако, как описано выше, предполагают, что это имеет место потому, что возможно снижение количества высоко реакционноспособных, би- или полифункциональных производных различных амидов, аминов, аминокислот и т.д., которые, как полагают, образуются по реакции ГБЛ и азотсодержащего соединения и которые, как полагают, являются причиной ухудшения цвета ПБТ.

Что касается содержания ГБЛ в полученном на основе биомассы сырьевом материале 1,4-БД, то, когда сырьевой материал 1,4-БД получают путем гидрирования янтарной кислоты, полученной ферментацией материала биомассы, например, содержание ГБЛ в янтарной кислоте может быть проконтролировано за счет условий ферментации, условий нейтрализации аммиаком, условий кристаллизации янтарной кислоты или др. Однако во время гидрирования янтарной кислоты ГБЛ представляет собой промежуточное соединение для синтеза 1,4-БД и трудно точно контролировать содержание ГБЛ. Следовательно, предпочтительно контролировать содержание ГБЛ в сырьевом материале 1,4-БД путем предварительной очистки полученного на основе биомассы сырьевого материала 1,4-БД перед введением материала в реактор для получения ПБТ.

В этом случае ГБЛ представляет собой компонент с более низкой температурой кипения, чем 1,4-БД, и, следовательно, содержание ГБЛ в сырьевом материале 1,4-БД можно контролировать путем отделения компонентов с более низкой температурой кипения перегонкой во время стадии очистки 1,4-БД.

Кроме того, когда 1,4-БД производят напрямую ферментацией материала биомассы, содержание ГБЛ может быть проконтролировано условиями ферментации, условиями нейтрализации аммиаком, ус-

ловиями очистки, включающей перегонку полученного сырого 1,4-БД, или др. Также в этом случае удаление компонентов с низкой температурой кипения, включая ГБЛ, путем очистки сырого 1,4-БД представляет собой предпочтительное средство.

Как правило, разделение ГБЛ и сырого 1,4-БД перегонкой может быть проведено с помощью многоступенчатой перегонки с использованием насадки и/или тарелки. В данном случае ГБЛ может быть испарен из верхней части разделительной перегонной колонны, но ГБЛ реагирует с 1,4-БД и имеет высокую температуру кипения при высокотемпературных условиях. Компонент с высокой температурой кипения разрушается с образованием ГБЛ на следующей ступени, и, следовательно, в разделительной перегонной колонне возможно уменьшение образования компонента с высокой температурой кипения из компонента с низкой температурой кипения.

С этой точки зрения температура в верхней части разделительной перегонной колонны, как правило, находится в пределах интервала предпочтительно от 40 до 180°C, также предпочтительно от 50 до 160°C и особенно предпочтительно от 60 до 150°C. Температура в верхней части не ниже чем нижняя граница является экономически выгодной, так как охлаждение водой становится простым. С другой стороны, температура не выше чем приведенная верхняя граница предупреждает значительное ускорение образования компонента с высокой температурой кипения, и, следовательно, такая температура является предпочтительной.

Кроме того, в полученном на основе биомассы сырьевом материале 1,4-БД, используемом для получения ПБТ в изобретении, верхняя граница содержания 1-(ацетокси-4-гидроксипутана (1,4-АГБ (1,4-НАВ)) составляет предпочтительно 99 ч./млн, также предпочтительно 90 ч./млн, особенно предпочтительно 80 ч./млн и наиболее предпочтительно 70 ч./млн в значениях массового отношения к сырьевому материалу 1,4-БД. Нижняя граница предпочтительно составляет 1 ч./млн и также предпочтительно 2 ч./млн, и нижняя граница особенно предпочтительно составляет 5 ч./млн с точки зрения экономической эффективности стадии очистки. Чем ниже содержание 1,4-АГБ, содержащего азотсодержащее соединение, тем более вероятно, что скорость реакции поликонденсации во время получения ПБТ и цвет произведенного ПБТ будут предпочтительными. С другой стороны, более высокое содержание экономически выгодно, так как стадия очистки становится проще.

Содержание 1,4-АГБ в сырьевом материале 1,4-БД измеряют методом, описанным ниже в примерах.

Когда сырьевой материал 1,4-БД получают путем гидрирования янтарной кислоты, полученной ферментацией материала биомассы, например, содержание 1,4-АГБ в полученном на основе биомассы сырьевом материале 1,4-БД также может быть проконтролировано путем контролирования содержания 1,4-АГБ в янтарной кислоте за счет условий ферментации, условий нейтрализации аммиаком, условий кристаллизации янтарной кислоты или др. Однако предпочтительно контролировать содержание 1,4-АГБ в сырьевом материале 1,4-БД путем предварительной очистки полученного на основе биомассы сырого 1,4-БД перед введением материала в реактор для получения ПБТ.

В этом случае 1,4-АГБ представляет собой компонент с более низкой температурой кипения, чем 1,4-БД, и, следовательно, содержание 1,4-АГБ в сырьевом материале 1,4-БД может быть проконтролировано путем отделения компонентов с более низкой температурой кипения перегонкой во время стадии очистки сырого 1,4-БД.

Кроме того, когда 1,4-БД получают напрямую ферментацией материала биомассы, содержание 1,4-АГБ может быть проконтролировано за счет условий ферментации, условий нейтрализации аммиаком, условий очистки, включающей перегонку полученного 1,4-БД, или др. Также в этом случае удаление компонентов с низкой температурой кипения, включая 1,4-АГБ, путем очистки сырого 1,4-БД представляет собой предпочтительное средство.

Разделение 1,4-АГБ и сырого 1,4-БД перегонкой может быть проведено одновременно с разделением ГБЛ и сырого 1,4-БД перегонкой, описанной выше.

Получение ПБТ.

Способ получения ПБТ настоящего изобретения особенно не ограничен, пока может быть произведен ПБТ.

Известные способы получения ПБТ ориентировочно классифицируют на так называемый способ прямой полимеризации с использованием терефталевой кислоты в качестве основного сырьевого материала и способ перекрестной этерификации с использованием алкилтерефталата в качестве основного сырьевого материала. Первый способ дает воду при начальной реакции этерификации, тогда как последний способ дает спирт при начальной реакции перекрестной этерификации. Способ прямой полимеризации является предпочтительным, так как сырьевые материалы получают стабильно, дистиллят легко обрабатывать, и базовый элемент сырьевого материала является высоким, а также с точки зрения эффекта усовершенствования в соответствии с изобретением.

Пример способа прямой полимеризации состоит в следующем. Компонент дикарбоновой кислоты, включающий терефталевую кислоту, и диольный компонент, включающий сырьевой материал 1,4-БД, вводят в реакцию в одноступенчатом или многоступенчатом реакторе этерификации в присутствии катализатора этерификации. Температура обычно равна 180°C или выше, предпочтительно 200°C или выше и

особенно предпочтительно 210°C или выше и, как правило, 260°C или ниже, предпочтительно 250°C или ниже и особенно предпочтительно 245°C или ниже. Давление обычно равно 10 кПа или выше, предпочтительно 13 кПа или выше и особенно предпочтительно 50 кПа или выше и, как правило, 133 кПа или ниже, предпочтительно 120 кПа или ниже и особенно предпочтительно 110 кПа или ниже. Период реакции обычно составляет 0,5 ч или длиннее, и предпочтительно 1 ч или длиннее, и, как правило, 5 ч или короче и предпочтительно 3 ч или короче.

При приведенных выше условиях реакцию этерификации проводят непрерывно, и олигомер, полученный в качестве продукта этерификации, направляют в реактор поликонденсации. Затем реакцию поликонденсации проводят непрерывно в многоступенчатых ректорах поликонденсации в присутствии катализатора поликонденсации. Реакционная температура, как правило, составляет 210°C или выше, и предпочтительно 220°C или выше, и обычно 260°C или ниже, предпочтительно 250°C или ниже, и особенно предпочтительно 245°C или ниже. Давление, как правило, равно 27 кПа или ниже, предпочтительно 20 кПа или ниже, и более предпочтительно 13 кПа или ниже; и, в частности, давление предпочтительно составляет 2 кПа или ниже по меньшей мере в одном реакторе поликонденсации. При пониженном давлении при приведенных выше условиях реакцию поликонденсации проводят, как правило, в течение от 2 до 12 ч и предпочтительно в течение от 2 до 10 ч при одновременном перемешивании материала. Этот способ или подобный способ представляет собой способ прямой полимеризации.

Пример способа перекрестной этерификации состоит в следующем. Компонент дикарбоновой кислоты, включающий эфир терефталевой кислоты, такой как диметилтерефталат, и диольный компонент, включающий сырьевой материал 1,4-БД, вводят в реакцию в одноступенчатом или многоступенчатом реакторе этерификации в присутствии катализатора перекрестной этерификации. Температура обычно равна 110°C или выше, предпочтительно 140°C или выше и особенно предпочтительно 180°C или выше, и, как правило, 260°C или ниже, предпочтительно 245°C или ниже и особенно предпочтительно 220°C или ниже. Давление обычно составляет 10 кПа или выше, предпочтительно 13 кПа или выше и особенно предпочтительно 60 кПа или выше, и, как правило, 133 кПа или ниже, предпочтительно 120 кПа или ниже и особенно предпочтительно 110 кПа или ниже. Период реакции обычно составляет 0,5 ч или длиннее, и предпочтительно 1 ч или длиннее, и, как правило, 5 ч или короче и предпочтительно 3 ч или короче.

При приведенных выше условиях реакцию перекрестной этерификации проводят непрерывно, и олигомер, полученный в качестве продукта перекрестной этерификации, направляют в реактор поликонденсации. Затем реакцию поликонденсации проводят непрерывно в многоступенчатых ректорах поликонденсации в присутствии катализатора поликонденсации. Реакционная температура, как правило, составляет 210°C или выше, и предпочтительно 220°C или выше, и обычно 260°C или ниже, предпочтительно 250°C или ниже, и особенно предпочтительно 245°C или ниже. Давление, как правило, равно 27 кПа или ниже, предпочтительно 20 кПа или ниже, и более предпочтительно 13 кПа или ниже; и, в частности, давление предпочтительно составляет 2 кПа или ниже по меньшей мере в одном реакторе поликонденсации. При пониженном давлении при приведенных выше условиях реакцию поликонденсации проводят, как правило, в течение от 2 до 12 ч и предпочтительно в течение от 2 до 10 ч при одновременном перемешивании материала. Этот способ или подобный способ представляет собой пример способа перекрестной этерификации.

Примеры катализатора этерификации или катализатора перекрестной этерификации включают соединения сурьмы, такие как триоксид сурьмы; соединения германия, такие как диоксид германия и тетраоксид германия; соединения титана, включающие алкогалаты титана, такой как тетраметилтитанат, тетраизопропилтитанат и тетрабутилтитанат, и фенолят титана, такой как тетрафенилтитанат; соединения олова, такие как оксид дибутилолова, оксид метилфенилолова, тетраэтилолова, оксид гексаэтилолова, оксид циклогексагексилдилолова, оксид дидодецилолова, гидроксид триэтилолова, гидроксид трифенилолова, триизобутилоловоацетат, дибутилоловодиацетат, дифенилоловодилаурат, трихлорид монобутилолова, хлорид трибутилолова, сульфид дибутилолова, оксид бутилгидроксилолова, метилстанноновая кислота, этилстанноновая кислота и бутилстанноновая кислота; соединения магния, такие как ацетат магния, гидроксид магния, карбонат магния, оксид магния, алкоксид магния и гидрофосфат магния; и соединения щелочноземельных металлов, включающие соединения кальция, такие как ацетат кальция, гидроксид кальция, карбонат кальция, оксид кальция, алкоксид кальция и гидрофосфат кальция, а также соединения марганца и соединения цинка. Любой тип таких катализаторов может быть использован отдельно или может быть использована смесь двух или нескольких их типов. Из них соединения титана и соединения олова являются предпочтительными, и тетрабутилтитанат является особенно предпочтительным.

Количество катализатора этерификации или катализатора перекрестной этерификации особенно не ограничено. Однако в значениях концентрации металла (масс.) в ПБТ это количество обычно составляет 1 ч./млн или больше, предпочтительно 5 ч./млн или больше, также предпочтительно 10 ч./млн или больше, особенно предпочтительно 20 ч./млн или больше и наиболее предпочтительно 30 ч./млн или больше; и количество, как правило, составляет 300 ч./млн или меньше, предпочтительно 200 ч./млн или меньше, более предпочтительно 150 ч./млн или меньше, также предпочтительно 100 ч./млн или меньше, особенно

предпочтительно 90 ч./млн или меньше и наиболее предпочтительно 60 ч./млн или меньше. Когда концентрация металла (мас.) в ПБТ составляет не больше, чем приведенная выше верхняя граница, маловероятно, что катализатор станет чуждым материалом, и, маловероятно, что будет протекать реакция разрушения и происходить газообразование во время термического удерживания ПБТ, при этом скорость основной реакции является высокой, и маловероятно, что будет протекать побочная реакция, когда концентрация не ниже, чем приведенная выше граница.

Кроме того, катализатор этерификации или катализатор перекрестной этерификации может быть использован как он есть в качестве катализатора поликонденсации или описанный выше катализатор может быть также добавлен в качестве катализатора поликонденсации. Количество катализатора поликонденсации особенно не ограничено. Однако по тем же самым причинам, что и для катализатора этерификации или катализатора перекрестной этерификации, приведенным выше, количество в значения концентрации металла (масс.) в ПБТ обычно составляет 0,5 ч./млн или больше, предпочтительно 1 ч./млн или больше, также предпочтительно 3 ч./млн или больше, особенно предпочтительно 5 ч./млн или больше, и наиболее предпочтительно 10 ч./млн или больше; и количество, как правило, составляет 300 ч./млн или меньше, предпочтительно 200 ч./млн или меньше, также предпочтительно 100 ч./млн или меньше, особенно предпочтительно 50 ч./млн или меньше, и наиболее предпочтительно 30 ч./млн или меньше.

Более того, когда в качестве катализатора используют титанорганическое соединение, с точки зрения предупреждения чужеродных материалов конечная концентрация металла титана (мас.) в ПБТ предпочтительно составляет 250 ч./млн или меньше, также предпочтительно 100 ч./млн или меньше, особенно предпочтительно 60 ч./млн или меньше, и наиболее предпочтительно 50 ч./млн или меньше.

Концентрация металла (мас.) в ПБТ может быть измерена атомно-эмиссионным методом, методом индуктивно связанной плазмы (ICP) или подобными методами после извлечения металлов в ПБТ методом сухого озоления или др.

Кроме того, в реакции этерификации, реакции перекрестной этерификации и реакции поликонденсации приведенные ниже материалы могут быть использованы помимо описанных выше катализаторов: фосфорные соединения, такие как ортофосфорная кислота, фосфористая кислота, гипофосфористая кислота, полифосфорная кислота, их сложные эфиры и их металлические соли; вспомогательные агенты, например, соединения щелочных металлов, включающие соединения натрия, такие как гидроксид натрия и бензоат натрия, соединения лития, такие как ацетат лития, и соединения калия, такие как гидроксид калия и ацетат калия; вспомогательные агенты, например, соединения щелочноземельных металлов, такие как ацетат магния и ацетат кальция; фенольные соединения, такие как 2,6-ди-трет-бутил-4-октилфенол и пентаэритритил-тетракис[3-(3',5'-трет-бутил-4'-гидроксифенил)пропионат]; простые тиоэфирные соединения, такие как дилаурил-3,3'-тиодипропионат и пентаэритритил-тетракис-(3-лаурилтиодипропионат); антиоксиданты, например, фосфорные соединения, такие как трифенилфосфит, трис(нонилфенил)фосфит и трис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит; длинноцепочечные жирные кислоты и их эфиры, представленные парафиновым воском, микрокристаллическим воском, полиэтиленовым воском, монтановой кислотой и эфиром монтановой кислоты; смазки для форм, такие как силиконовое масло; и подобные материалы.

В качестве реактора поликонденсации могут быть названы известные реакторы, такие как реактор полимеризации вертикального смешения, реактор полимеризации горизонтального смешения и реактор полимеризации с испарением в тонкой пленке. На последней стадии поликонденсации, где вязкость реакционной жидкости повышается, перенос материалов, а не скорость реакции, имеет тенденцию быть фактором, управляющим повышением молекулярной массы. То есть, чтобы продвинуть основную реакцию, ингибируя при этом побочную реакцию, понижение температуры насколько это возможно и усиление характеристики обновления поверхности являются эффективными при достижении цели изобретения. Таким образом, предпочтительно выбирать один или несколько реакторов горизонтального смешения со свойством испарения в тонкой пленке и прекрасным свойством обновления поверхности, свойством идеального потока вытеснения и свойством самоочистки.

Кроме того, также возможно повышение молекулярной массы ПБТ, полученного способом получения настоящего изобретения, путем дополнительного проведения поликонденсации в твердом состоянии известным способом.

ПБТ, полученный по реакции поликонденсации, как правило, направляют на фильеру выделения полимера из дна реактора поликонденсации, вытягивают в нитяную форму и разрезают на гранулы и стружку с помощью резательного устройства при охлаждении водой или после охлаждения водой. Характеристическая вязкость частиц может быть измерена путем проведения дополнительно поликонденсации в твердом состоянии известным способом или др.

ПБТ.

ПБТ, произведенный в изобретении (здесь и далее иногда называют "ПБТ изобретения"), содержит структурное звено, образованное из терефталевой кислоты, и структурное звено, образованное из 1,4-бутандиола. Содержание азота в 1,4-бутандиоле составляет от 0,01 до 50 ч./млн (мас.), и содержание гамма-бутиролактона составляет от 1 до 100 ч./млн (мас.).

Верхняя граница содержания азота (массовое отношение) в ПБТ изобретения равна предпочтитель-

но 10 ч./млн и более предпочтительно 2 ч./млн, и нижняя граница предпочтительно равна 0,05 ч./млн и более предпочтительно 0,1 ч./млн. Хотя влияние гамма-бутиролактона в ПБТ изобретения не известно, полагают, что гамма-бутиролактон превращается в другой компонент, такой как амид, амин, аминокислота или подобное соединение, которое является причиной ухудшения цвета ПБТ, и такой компонент присутствует в ПБТ.

ПБТ с содержанием азота в пределах описанного выше интервала может быть получен с использованием предпочтительного полученного на основе биомассы сырьевого материала 1,4-бутандиола, описанного выше, и терефталевой кислоты или алкилтерефталата в качестве исходных материалов, в соответствии со способом получения согласно описанному выше изобретению.

Характеристическая вязкость ПБТ изобретения особенно не ограничена. С учетом механических свойств, стабильности приготовления гранул и формуемости характеристическая вязкость предпочтительно составляет 0,50 дл/г или больше и также предпочтительно 0,70 дл/г или больше, предпочтительно 1,50 дл/г или меньше и также предпочтительно 1,35 дл/г или меньше. Характеристическая вязкость ПБТ, которая не меньше, чем приведенная выше нижняя граница, имеет тенденцию быть предпочтительной с точки зрения механических свойств формованной детали, и характеристическая вязкость не больше, чем приведенная выше верхняя граница, имеет тенденцию быть предпочтительной с точки зрения формуемости.

Характеристическую вязкость ПБТ измеряют методом, описанным ниже в примерах.

Концентрация концевой карбоксильной группы в ПБТ согласно изобретению особенно не ограничена. Однако нижняя граница предпочтительно составляет 1 экв./т, также предпочтительно 2 экв./т, особенно предпочтительно 3 экв./т и наиболее предпочтительно 5 экв./т; и верхняя граница предпочтительно составляет 50 экв./т, также предпочтительно 40 экв./т, особенно предпочтительно 30 экв./т и наиболее предпочтительно 25 экв./т. Когда концентрация концевой карбоксильной группы в ПБТ составляет не больше, чем приведенная выше верхняя граница, устойчивость к гидролизу ПБТ имеет тенденцию быть прекрасной, при этом характеристики поликонденсации имеют тенденцию быть прекрасными, когда концентрация составляет не меньше чем приведенная выше нижняя граница.

Концентрация концевой карбоксильной группы в ПБТ согласно изобретению может быть измерена путем растворения смолы в органическом растворителе и путем титрования раствора раствором щелочи, такой как гидроксид натрия. Более конкретно, концентрацию измеряют методом, описанным ниже в примерах.

Цвет ПБТ.

Как правило, цвет ПБТ, произведенного из полученного на основе биомассы сырьевого материала 1,4-БД, имеет склонность к ухудшению; тем не менее, ПБТ изобретения имеет прекрасный цвет. Более того, как описано выше, за счет контролирования содержания ГБЛ в сырьевом материале 1,4-БД во время стадии очистки сырого 1,4-БД или др., цвет полученного ПБТ может быть скорректирован.

Композиция ПБТ.

ПБТ изобретения может представлять собой композицию, содержащую компоненты, отличные от ПБТ, до тех пор, пока эффекты изобретения сильно не ухудшаются. Конкретными примерами компонентов, отличных от ПБТ, являются различные смолы, такие как термопластичная смола и термореактивная смола, смазка для форм, наполнители, такие как армирующий наполнитель, ингибитор горения и другие разнообразные вспомогательные добавки.

В качестве термопластичной смолы можно назвать полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиакрилонитрил, полиметакриловый эфир, полиакриловый эфир, ABS-смолу, поликарбонат, полиамид, полифениленсульфид, полиэтилентерефталат, жидкокристаллический полиэфир, полиацеталь, полифениленоксид и подобные материалы. В качестве термореактивной смолы можно назвать фенольную смолу, меламиновую смолу, силиконовую смолу, эпоксидную смолу и подобные материалы. Любой тип таких смол может быть использован отдельно или может быть использована комбинация двух или нескольких их типов. Из них часто используют термопластичную смолу.

Когда смолу вводят, количество (мас.) смолы особенно не ограничено до тех пор, пока достигаются прекрасные эффекты изобретения. Однако количество корректируют таким образом, что доля ПБТ к общему количеству смолы, как правило, составляет 0,1 мас.%, или больше, предпочтительно 1 мас.% или больше и также предпочтительно 10 мас.% или больше и, как правило, 99,9 мас.% или меньше, предпочтительно 99 мас.% или меньше и также предпочтительно 90 мас.% или меньше.

Смазка для форм особенно не ограничена, а ее примерами являются: соединения фенола, такие как 2,6-ди-трет-бутил-4-октилфенол и пентаэритритил-тетракис[3-(3',5'-трет-бутил-4'-гидроксифенил)-пропионат]; тиоэфирные соединения, такие как дилаурил-3,3'-тиодипропионат и пентаэритритил-тетракис-(3-лаурилтиодипропионат); длинноцепочечные жирные кислоты и их эфиры, представленные парафиновым воском, микрокристаллическим воском, полиэтиленовым воском, монтановой кислотой и эфиром монтановой кислоты; и силиконовое масло. Любой тип таких смазок для форм может быть использован отдельно или может быть использована смесь двух или нескольких их типов.

Армирующий наполнитель особенно не ограничен, и его примеры включают неорганические наполнители, такие как стекловолокна, углеродные волокна, кварцевые/алюмоксидные волокна, волокно из

диоксида циркония, борные волокна, борнитридные волокна, кремнийнитридные волокна на основе титаната кальция и металлические волокна; и органические волокна, такие как ароматические полиамидные волокна и волокна на основе фторированных смол. Из них неорганические волокна, в особенности стекловолокна, используют предпочтительно. Любой тип армирующих волокон может быть использован отдельно или может быть использована комбинация двух или нескольких их типов.

Когда армирующим наполнителем являются неорганические наполнители или органические наполнители, средний диаметр волокна особенно не ограничен, но обычно составляет от 1 до 100 мкм, предпочтительно от 2 до 50 мкм, также предпочтительно от 3 до 30 мкм и особенно предпочтительно от 5 до 20 мкм. Средняя длина волокна особенно не ограничена, но обычно составляет от 0,1 до 20 мм и предпочтительно от 1 до 10 мм.

Для улучшения адгезионной способности на межфазовой границе с ПБТ предпочтительно использовать армирующее волокно, которое было подвергнуто поверхностной обработке проклеивающим агентом или агентом обработки поверхности. Примеры проклеивающего агента или агента обработки поверхности представляют собой функциональные соединения, такие как эпоксид-соединение, акриловое соединение, изоцианатное соединение, силановое соединение и титанатное соединение. Обработка проклеивающим агентом или агентом обработки поверхности может быть проведена путем предварительного проведения поверхностной обработки армирующего наполнителя, или армирующий наполнитель может быть введен в контакт с проклеивающим агентом или агентом обработки поверхности, когда готовят композицию ПБТ.

Когда используют армирующий наполнитель, количество наполнителя обычно составляет 150 мас.ч. или меньше и предпочтительно от 5 до 100 мас.ч. из расчета на 100 мас.ч. компонента смолы, содержащего ПБТ.

Наполнитель, отличный от армирующего наполнителя, может быть добавлен к ПБТ изобретения. Примеры наполнителя представляют собой пластинчатый неорганический наполнитель, керамические шарики, асбест, волластонит, тальк, глину, слюду, цеолит, каолин, титанат калия, сульфат бария, оксид титана, оксид кремния, оксид алюминия и гидроксид магния.

За счет введения пластинчатого неорганического наполнителя может быть уменьшена степень анизотропии и скручивание формованной детали. Примеры пластинчатого неорганического наполнителя включают стеклянные чешуйки, слюду и металлическую фольгу. Из них стеклянные чешуйки особенно предпочтительны.

Кроме того, ингибитор горения может быть добавлен к ПБТ изобретения для достижения огнестойкости. Ингибитор горения особенно не ограничен, и его примерами являются органические галогеновые соединения, соединения сурьмы, соединения фосфора, другие органические ингибиторы горения и неорганические ингибиторы горения.

Примерами органического галогенового соединения являются бромированный поликарбонат, бромированная эпоксидная смола, бромированная фенокси-смола, бромированная полифениленэфирная смола, бромированная полистирольная смола, бромированный бисфенол А и полипентабромбензилакрилат. Примерами соединения сурьмы являются триоксид сурьмы, пентаоксид сурьмы и антимонат натрия. Примерами соединения фосфора являются фосфорный эфир, полифосфорная кислота, полифосфат аммония и красный фосфор. Примерами других органических ингибиторов горения являются соединения азота, такие как меламин и циануровая кислота. Примерами других неорганических ингибиторов горения являются гидроксид алюминия, гидроксид магния, соединение кремния и соединение бора. Любой тип таких ингибиторов горения может быть использован отдельно или может быть использована смесь двух и нескольких типов.

Другие разнообразные добавки особенно не ограничены, и их примерами являются способствующее скольжению вещество, катализатор-деактиватор, зародышеобразующий агент и стимулятор кристаллизации, помимо антиоксиданта и стабилизатора, такого как стабилизатор теплостойкости. Такие добавки могут быть добавлены во время поликонденсации или после поликонденсации.

Кроме того, в качестве других разнообразных добавок также могут быть упомянуты агент, поглощающий ультрафиолетовый свет, стабилизатор, такой как стабилизатор атмосферного старения, красящий агент, такой как пигмент, антистатик, пенообразователь, пластификатор, агент для улучшения ударной стойкости и др.

Способ введения других компонентов, рассмотренных выше, особенно не ограничен, и предпочтительным примером является способ, в котором в качестве смесителя используют одно- или двухшнековый экструдер с облегченной возможностью удаления летучих компонентов от вентиляционного отверстия. Компоненты, включающие дополнительные компоненты могут быть поданы в смеситель одновременно или могут быть поданы один за другим. Кроме того, два или несколько компонентов, выбранных из компонентов, включающих дополнительные компоненты, могут быть предварительно смешаны.

Формование ПБТ.

Способ формования ПБТ изобретения и композиции ПБТ, содержащей ПБТ, особенно не ограничен, и могут быть применены способы формования, которые обычно используют для формования термопластичной смолы, а именно: литьевое формование, формование полых деталей, прессование и подоб-

ные способы.

ПБТ изобретения и композиция ПБТ, содержащая ПБТ, имеют прекрасный цвет, термическую стабильность, прозрачность и стабильность качества и могут быть предпочтительно использованы для формованных литьем деталей, таких как электрические или электронные детали и автомобильные детали, и для формованных экструзией деталей, таких как пленка, монофиламент и волокна.

Примеры

Ниже изобретение подробно разъяснено дополнительно с помощью примеров, но изобретение не ограничено приведенными ниже примерами до тех пор, пока оно не выходит за рамки его сути.

Метод анализа.

Содержание азота (ч./млн мас.) в сырьевом материале 1,4-БД.

Образец сырьевого материала 1,4-БД в количестве 15 мг помещают на гипсокартон и образец сжигают с использованием анализатора следового общего количества азота (модель "TN-10" получения DIA Instruments Co., Ltd.). Содержание азота измеряют с помощью метода сжигание/химическая эмиссия. Также готовят образцы, в которых анилин растворяют в толуоле в концентрациях 0, 0,5, 1,0 и 2,0 мкг/мл в значениях атома азота и используют в качестве стандартных образцов.

Содержание (ч./млн мас.) ГБЛ и других компонентов в сырьевом материале 1,4-БД.

Используя газохроматографический анализатор (модель "Shimadzu GC-2014" получения Shimadzu Corporation) с колонкой DB-1 (неполярного типа), в соответствии с методом скорректированного процента площади, измеряют содержание пика компонентов, таких как сырьевой материал 1,4-БД, ГЛБ и других компонентов типа 1,4-АГБ, и рассчитывают их содержание в 1,4-БД.

Произведенные количества воды и ТГФ во время получения ПБТ.

Количество воды в дистилляте, образованном в реакции этерификации, измеряют по методу Карла-Фишера (измерено с помощью "СА-03" получения Mitsubishi Chemical Corporation) и компоненты, за исключением воды, рассматривают как органические компоненты. Количество ТГФ в органических компонентах измеряют с помощью газохроматографического метода, описанного выше, получают произведенное количество ТГФ. Произведенное количество ТГФ преобразуют в величину (мол.%) относительно терефталевой кислоты, и это значение рассматривают в качестве степени конверсии.

Характеристическая вязкости (ХВ (IV)) ПБТ.

Характеристическую вязкость измеряют с помощью приведенной ниже методики с использованием вискозиметра Уббеллоде. То есть, используя смешанный растворитель фенол/тетрахлорэтан (массовое отношение 1:1), при 30°C измеряют периоды (в секундах), в течение которых капает раствор ПБТ с концентрацией 1,0 г/дл и капает только растворитель. Характеристическую вязкость рассчитывают по приведенному ниже уравнению.

$$ХВ = ((1 + 4K_H \eta_{sp})^{0,5} - 1) / (2K_H C) .$$

где $\eta_{sp} = (\eta / \eta_0) - 1$;

η представляет собой период (в секундах), в течение которого капает только раствор ПБТ;

η_0 представляет собой период (в секундах), в течение которого капает растворитель;

C представляет собой концентрацию ПБТ (г/дл) раствора ПБТ; и

K_H означает константу Хиггинса.

В данном случае K_H составляет 0,33.

Концентрация (экв./т) концевых гидроксильных групп ПБТ.

В 25 мл бензилового спирта растворяют 0,5 г ПБТ и полученный раствор титруют раствором 0,01 моль/л гидроксида натрия в бензиловом спирте. Концентрацию рассчитывают с помощью приведенного ниже уравнения.

$$\text{Конц. концевых гидроксильных групп} = (A - B) \times 0,1 \times f / w \text{ (экв./т)}.$$

В данном случае A представляет собой количество (мкл) раствора 0,01н. раствора гидроксида натрия в бензиловом спирте, требуемое для титрования; B представляет собой количество (мкл) раствора 0,01 моль/л раствора гидроксида натрия в бензиловом спирте, требуемое для титрования холостого опыта; W представляет собой количество (г) образца ПБТ; и f означает титр 0,01 моль/л раствора гидроксида натрия.

Цвет ПБТ (b значение).

Гранулами ПБТ заполняют цилиндрическую ячейку для измерения порошка с внутренним диаметром 30 мм и глубиной 12 мм. С использованием измерителя цвета Color Meter ZE2000 (получения Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.) рассчитывают простое среднее значение для значений, измеренных на 4 точках методом отражения, поворачивая измерительную ячейку на 90°. Цвет оценивают с помощью значения b в соответствии с системой Lab display. Более низкое значение b означает, что цвет является менее желтоватым и является прекрасным.

Сырьевой материал 1,4-БД.

В качестве способа прямого получения сырьевого материала 1,4-БД методом ферментации используют способ, описанный в публикации JP-T-2010-521182 и в примерах 1-4 публикации патентной заявки США № 2011/0003355. Путем очистки сырого 1,4-бутандиола, полученного таким способом, получают

1,4-бутандиол биометода (В) (здесь и далее иногда используют сокращение "биометод (В)").

Продукты, которые являются промышленно доступными, используют в качестве сырьевого материала 1,4-БД ископаемого способа.

Сырьевой материал 1,4-БД, полученный бутановым способом (С) (здесь и далее иногда используют сокращение "бутановый метод (С)"), получают гидрированием малеиновой кислоты, янтарной кислоты, малеинового ангидрида и/или фумаровой кислоты, которые произведены окислением бутана, в качестве исходных материалов.

Сырьевой материал 1,4-БД, полученный бутадиеновым способом (D) (здесь и далее иногда используют сокращение "бутадиеновый метод (D)"), получают путем проведения реакции ацетоксилирования с использованием бутадиена, уксусной кислоты и кислорода с получением диацетоксибутена в качестве промежуточного соединения и затем гидрированием и гидролизом диацетоксибутена.

Сырьевой материал 1,4-БД, полученный пропиленовым способом (Е) (здесь и далее иногда используют сокращение "пропиленовый метод (Е)"), получают оксо-реакцией арилового спирта, который получают путем окисления пропилена.

Справочный пример 1. Очистка биометода (В).

Композицию, содержащую 1,4-БД, производят биологически из ферментативной среды организма на основе описания в публикации JP-T-2010-521182 и полученный сырьевой материал 1,4-БД биометода (В) очищают следующим образом. Ниже определение "ГЛБ" (GLB) означает "гамма-бутиролактон"; "1,4-АГД" (1,4-НАБ) означает "1-ацетокси-4-гидроксипутан"; и "ГБОТФ" (BGTF) означает "2-(4-гидроксипутилокси)тетрагидрофуран". Кроме того, "ч./млн" и "%" представляют собой значения из расчета на массу. То же самое используется в табл. 2 и 3.

Сырьевой материал 1,4-БД биометода (В) получают способом, описанным в публикации патентной заявки США № 2011/0003355. То есть, все бактериальные клетки и содержания солей или по меньшей мере часть бактериальных клеток и часть содержания солей отделяют фильтрованием, центрифугированием и ионообменной смолой. Затем воду удаляют отгонкой и получают сырой 1,4-БД перед очисткой, показанной в табл. 1.

Сырой 1,4-БД перед очисткой концентрируют дегидратацией с использованием роторного испарителя, изготовленного из стекла. Давление составляет 10,7 кПа, и внутренняя температура составляет 175°C. Соотношение отгонки составляет 10 мас.%, и 90 мас.% раствора сырого 1,4-БД выделяют относительно загруженного количества, которое остается в колбе.

Затем проводят перегонку периодического типа с использованием раствора сырого 1,4-БД после дегидратации в качестве исходного материала и с использованием стеклянной установки, чтобы разделить раствор на фракции, и компоненты с высокой температурой кипения и компоненты с низкой температурой кипения отделяют от сырого 1,4-БД. В данном случае используют многоступенчатую перегонную колонку, теоретически соответствующую трехступенчатой колонке. Давление на вершину колонки устанавливают на 13,3 кПа, а температуру низа колонки контролируют к 182°C. Температуру перегонки повышают путем удаления компонентов с низкой температурой кипения, и затем устанавливают при 175°C. Фракцию, где температура на вершину колонки постоянна, собирают в виде 1,4-БД. Относительно загруженного количества сырьевых материалов выделяют 80 мас.%, фракции 1,4-БД. Композиция очищенной фракции 1,4-БД также показана в табл. 1.

Таблица 1

Компонент [единица измерения]	До очистки	После очистки
Компоненты с низкой температурой кипения [ч/млн]	378	118
Вода [%]	9,3	0,002
ГБЛ [ч/млн]	103	0
1,4-АГБ [%]	184	2
1,4-БД [%]	90,3	99,8
ГБОТФ (BGTF) [ч/млн]	636	1195
Компоненты с высокой температурой кипения [ч/млн]	2699	242
Атом азота [ч/млн]	42	4,7

1,4-БД с композицией после очистки, показанной в табл. 1, дополнительно делят на фракции с использованием такого же перегонного устройства периодического типа и получают пять партий очищенного биометода (В) с разными содержаниями ГБЛ и азота. Эти партии обозначают партия 1, партия 2, партия 3, партия 4 и партия 5, в порядке, в котором партии перегонялись. Содержание ГБЛ, содержание азота, содержание 1,4-АГБ и содержание ГБОТФ каждой партии показаны в табл. 2. В этой связи ГБЛ

иногда регенерируется из компонентов с высокой температурой кипения и, таким образом, содержание ГБЛ в партиях 1-5, показанное в табл. 2, выше, чем содержание в 1,4-БД после очистки, показанное в табл. 1.

Таблица 2

Компонент [ед.изм]	Партия 1	Партия 2	Партия 3	Партия 4	Партия 5
Атом азота [ч/млн]	1, 0	2, 4	0, 6	1, 4	3, 5
ГБЛ [ч/млн]	9	18	58	2	161
ГБОТФ (BGTF) [ч/млн]	1100	1130	1220	1100	2100
1, 4-АГБ [ч/млн]	46	25	123	10	100

Получение ПБТ.

Пример 1.

К реакционному резервуару с перемешивающим устройством, входом для ввода азота, нагревающим устройством, термометром, перегонной трубкой и выхлопным отверстием для снижения давления загружают следующие материалы: 113 г терефталевой кислоты, 183 г сырьевого материала 1,4-БД биометода (партия 1) и 0,7 г раствора сырьевого материала 1,4-БД биометода (партия 1), в котором предварительно растворено 6 мас.%, тетрабутилтитаната в качестве катализатора. Атмосферу системы делают атмосферой азота путем замещения азотом при пониженном давлении. Затем при перемешивании системы температуру повышают до 150°C, затем повышают до 220°C в течение 1 ч при атмосферном давлении и реакцию этерификацию дополнительно проводят в течение 2 ч, при этом произведенную воду отгоняют.

Затем тетрагидрат ацетата магния растворяют в воде и затем добавляют 1,3 г раствора 1,4-БД, полученного путем растворения 1 мас.%, тетрагидрата ацетата магния в сырьевом материале 1,4-БД биометода (партия 1) (массовое соотношение тетрагидрата ацетата магния, воды и 1,4-БД=1:2:97).

Раствор выдерживают последовательно при 220°C в течение 0,25 ч и затем выдерживают при 245°C после повышения температуры до 245°C в течение 0,75 ч. Здесь давление снижают до 0,07 кПа в течение 1,5 ч после инициирования полимеризации, и реакцию поликонденсации проводят при том же пониженном давлении в течение 0,8 ч. Давление реакционной системы затем возвращают к нормальному давлению и заканчивают поликонденсацию. Полученный ПБТ выделяют из нижней части реактора в форме нити и погружают в воду при 10°C. Нить затем разрезают с получением гранул ПБТ.

Период от инициирования снижения давления после добавления ацетата магния до окончания поликонденсации записывают как период поликонденсации и величину (характеристическая вязкость)/(период поликонденсации) принимают за скорость поликонденсации. Скорость поликонденсации составляет 0,37 дл/г/ч. Анализируют количество ТГФ в дистилляте во время реакции этерификации, и степень конверсии ТГФ, выраженная в мол.%, составляет 70,6 мол.% относительно загруженной терефталевой кислоты.

Табл. 3 показывает результаты анализа с помощью приведенных методов измерения для полученного ПБТ и содержание ГБЛ, содержание азота, содержание 1,4-АГБ и содержание ГБОТФ биометода (партия 1), который используют в качестве сырьевого материала 1,4-БД.

Пример 2.

ПБТ производят таким же образом, как в примере 1, за исключением того сырьевой материал 1,4-БД меняют на партию 2, полученную очисткой биометода. Табл. 3 показывает степень конверсии [%] ТГФ во время получения ПБТ, период поликонденсации [ч], скорость поликонденсации [дл/г/ч] и результаты анализа ПБТ с помощью описанных выше методов измерения.

Пример 3.

ПБТ производят таким же образом, как в примере 1, за исключением того сырьевой материал 1,4-БД меняют на партию 3, полученную очисткой био-метода. Табл. 3 показывает степень конверсии [%] ТГФ во время получения ПБТ, период поликонденсации [ч], скорость поликонденсации [дл/г/ч] и результаты анализа ПБТ с помощью описанных выше методов измерения.

Пример 4.

ПБТ производят таким же образом, как в примере 1, за исключением того сырьевой материал 1,4-БД меняют на партию 4, полученную очисткой био-метода. Табл. 3 показывает степень конверсии [%] ТГФ во время получения ПБТ, период поликонденсации [ч], скорость поликонденсации [дл/г/ч] и результаты анализа ПБТ с помощью описанных выше методов измерения.

Сравнительный пример 1

ПБТ производят таким же образом, как в примере 1, за исключением того сырьевой материал 1,4-БД меняют на партию 5, полученную очисткой биометода. Табл. 3 показывает степень конверсии [%] ТГФ во время получения ПБТ, период поликонденсации [ч], скорость поликонденсации [дл/г/ч] и ре-

зультаты анализа ПБТ с помощью описанных выше методов измерения.

Сравнительный пример 2.

ПБТ производят таким же образом, как в примере 1, за исключением того сырьевой материал 1,4-БД меняют на 1,4-БД бутанового метода (С) с композицией, показанной в таблице 3. Табл. 3 показывает степень конверсии [%] ТГФ во время получения ПБТ, период поликонденсации [ч], скорость поликонденсации [дл/г/ч] и результаты анализа ПБТ с помощью описанных выше методов измерения.

Сравнительный пример 3.

ПБТ производят таким же образом, как в примере 1, за исключением того сырьевой 1,4-БД меняют на 1,4-БД бутадиенового метода (D) с композицией, показанной в табл. 3. Табл. 3 показывает степень конверсии [%] ТГФ во время получения ПБТ, период поликонденсации [ч], скорость поликонденсации [дл/г/ч] и результаты анализа ПБТ с помощью описанных выше методов измерения.

Сравнительный пример 4.

ПБТ производят таким же образом, как в примере 1, за исключением того сырьевой материал 1,4-БД меняют на 1,4-БД пропиленового метода (ЕС) с композицией, показанной в табл. 3. Табл. 3 показывает степень конверсии ТГФ во время получения ПБТ, период поликонденсации [ч], скорость поликонденсации [дл/г/ч] и результаты анализа ПБТ с помощью описанных выше методов измерения.

Таблица 3

		Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
Сырьевой материал 1,4-БД	Название	Био-метод (В) (Партия 1)	Био-метод (В) (Партия 2)	Био-метод (В) (Партия 3)	Био-метод (В) (Партия 4)
	Способ получения	Прямая ферментация	Прямая ферментация	Прямая ферментация	Прямая ферментация
	Содержание азота [ч/млн]	1,0	2,4	0,6	1,4
	Содержание ГБЛ [ч/млн]	9	18	58	2
	Содержание ГВОТФ [ч/млн]	1100	1130	1220	1100
	Содержание 1,4-АГБ [ч/млн]	46	25	123	10
Получение ПБТ	Степень конверсии в ТГФ [%]	70,6	61,1	63,3	64,2
	Период поликонденсации [час]	2,3	2,3	2,3	2,3
	Скорость поликонденсации [дл/г/час]	0,37	0,38	0,37	0,37
Физические свойства ПБТ	Цвет (b-значение)	1,6	2,1	2,5	1,1
	Характеристическая вязкость [дл/г]	0,85	0,87	0,84	0,85
	Концентрация концевых карбоксильных групп (эквивалент/тонна)	7	7	5	4

Сырьевой 1,4-БД*	Название	Био-метод (В) (Партия 5)	Бутановый метод (С)	Бутадиеновый метод (D)	Пропиленовый метод (Е)
	Способ получения	Прямая ферментация	Нефтяного происхождения	Нефтяного происхождения	Нефтяного происхождения
	Содержание азота [ч/млн]	3,5	ND	ND	ND
	Содержание ГБЛ [ч/млн]	161	200	<1	30
	Содержание ГВОТФ [ч/млн]	2100	1350	1010	1210
	Содержание 1,4-АГБ [ч/млн]	100	90	347	<1
Получение ПБТ	Степень конверсии в ТГФ [%]	59,1	66	67,3	75,1
	Период поликонденсации [час]	2,4	2,7	2,7	2,4
	Скорость поликонденсации [дл/г/час]	0,35	0,31	0,31	0,35
Физические свойства ПБТ	Цвет (b-значение)	4,8	1,7	1,2	1,9
	Характеристическая вязкость [дл/г]	0,83	0,85	0,85	0,84
	Концентрация концевых карбоксильных групп (эквивалент/тонна)	4	10	9	11

*ND: Для содержания азота меньше чем 0,1 ч./млн. Для содержания 1,4-АГБ меньше чем 1 ч./млн.

При сравнении примеров 1-4 со сравнительными примерами 2-4 понятно следующее. Хотя концентрации 1,4-АГБ в сырьевом материале 1,4-БД отличаются среди примеров 1-4, все периоды поликонденсации составляют 2,3 ч. Напротив, периоды поликонденсации сравнительных примеров 2-4 составляют 2,7 и 2,4 ч. Таким образом, когда ПБТ производят с использованием полученного на основе биомассы 1,4-БД, замедление полимеризации возникает под влиянием 1,4-АГБ благодаря чему включение в состав азотсодержащего соединения может быть предотвращено, по сравнению со случаями, в которых ПБТ производят с использованием в качестве сырьевых материалов 1,4-БД нефтяного происхождения.

Сравнение между примерами 1-4 и сравнительным примером 1 указывает на то, что ПБТ является менее окрашенным даже с 1,4-БД на основе биомассы (содержащим атом азота) до тех пор, пока содержание ГБЛ в 1,4-БД составляет от 1 до 100 ч./млн (мас.). Таким образом, понятно, что окрашивание вследствие продукта реакции азотсодержащего соединения и ГБЛ может быть предупреждено.

Фигура представляет собой график, показывающий цветовую величину b ПБТ относительно содер-

жания ГБЛ в сырьевом материале 1,4-БД примеров 2-4 и сравнительного примера 1, и цветовую величину b ПБТ относительно содержания ГБЛ в сырьевом материале 1,4-БД сравнительных примеров 2-4. Из фигуры 1 видно, что никакой корреляции не найдено между концентрацией ГБЛ и значением b для 1,4-БД, который не содержит атом азота (Сравнительные примеры 2-4). С другой стороны, существует корреляция между содержанием ГБЛ и цветовой величиной b для полученного из биомассы 1,4-БД, содержащего атом азота. Таким образом, предполагают, что, относительно окрашивания ПБТ вследствие ГБЛ, соединение, которое вновь генерируется по реакции между азотсодержащим соединением и ГБЛ в полученном из биомассы 1,4-БД, индуцирует окрашивание.

Справочный пример 2.

ПБТ синтезируют при тех же условиях, как и в сравнительном примере 3, за исключением того, что 123 ч./млн (мас.) 2-пирролидона (содержание азота 20,2 ч./млн (мас.)) добавляют к сырьевому материалу 1,4-БД (бутадиеновый метод (D)), используемому в сравнительном примере 3. В результате цветовая величина b полученного ПБТ составляет 2,7, и цветовая величина b повышается на 1,5, когда добавляют 123 ч./млн (мас.) 2-пирролидона. В этой связи, на основании молекулярной массы ГБЛ и молекулярной массы 2-пирролидона, 123 ч./млн 2-пирролидона соответствует количеству ГБЛ 124 ч./млн (мас.).

В изобретении подразумевается, что компонент, индуцированный из ГБЛ, и азотсодержащее соединение ухудшают цвет. Ухудшение цвета ПБТ из-за 2-пирролдона, индуцированного из аммиака и ГБЛ, поддерживает такое предположение. Понятно, что, так как компонент, индуцированный из ГБЛ и азотсодержащего соединения, вызывает ухудшение цвета, ухудшение цвета ПБТ не наблюдается с повышением содержания ГБЛ с сырьевым материалом, не содержащим азотсодержащее соединение и содержащим только ГБЛ.

В этой связи этот механизм не ограничен только 2-пирролидоном, и компонент азота не ограничен аммиаком.

Хотя изобретение описано подробно и со ссылкой на его конкретные варианты осуществления, специалисту в данной области техники будет понятно, что различные изменения и модификации могут быть осуществлены без отступления от сути и объема изобретения. Заявка на данное изобретение основана на патентной публикации Японии (патентная заявка № 2012-128064), направленной на рассмотрение 5 июня 2012 г., содержание которой включено в изобретение посредством ссылки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения полибутилентерефталата, включающий стадию (а) проведения реакции этерификации или реакции перекрестной этерификации диольного компонента, содержащего полученный на основе биомассы сырьевой материал 1,4-бутандиола, имеющий содержание азота от 0,01 до 50 ч./млн (мас.), и компонента дикарбоновой кислоты, содержащего терефталевую кислоту или алкилтерефталат, и стадию (b) проведения реакции поликонденсации реагента, полученного на стадии (а), и получения полибутилентерефталата,

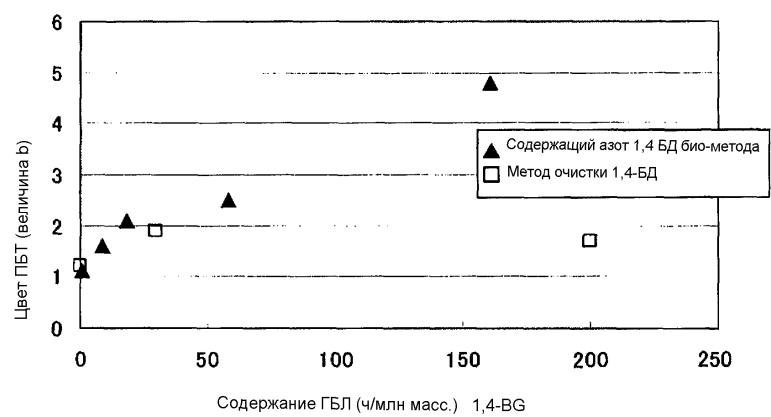
где способ дополнительно включает стадию непосредственного получения сырьевого материала 1,4-бутандиола или сырого 1,4-бутандиола по меньшей мере из одного углеродного источника, выбранного из группы, включающей глюкозу, фруктозу, ксилозу и сахарозу, методом ферментации и получения сырьевого материала 1,4-бутандиола путем очистки полученного на основе биомассы сырого 1,4-бутандиола, где эту стадию проводят перед стадией (а),

где содержание гамма-бутиролактона в сыром 1,4-бутандиоле составляет от 101 ч./млн (мас.) до 2 мас.%, и

где содержание гамма-бутиролактона в сырьевом материале 1,4-бутандиола составляет от 1 до 100 ч./млн (мас.).

2. Способ получения полибутилентерефталата по п.1, где содержание 1-ацетоки-4-гидроксипутана в сырьевом материале 1,4-бутандиола составляет от 1 до 99 ч./млн (мас.).

3. Способ получения полибутилентерефталата по п.1 или 2, где стадию получения сырьевого материала 1,4-бутандиола или сырого 1,4-бутандиола из материала биомассы осуществляют с использованием следующего биокатализатора на основе искусственного микроорганизма; где биокатализатор на основе искусственного микроорганизма содержит микроорганизм, содержащий по меньшей мере один внешний фрагмент нуклеиновой кислоты, кодирующий дегидрогеназу 4-гидроксипутановой кислоты, сукцинил-СоА-синтетазу, СоА-зависимую сукцинат-полуальдегид-дегидрогеназу или декарбоксилазу α -кетоглутарата, и имеющий биосинтетический путь 4-гидроксипутановой кислоты, и в котором микроорганизм содержит внешний фрагмент нуклеиновой кислоты в количестве, достаточном для выделения мономера 4-гидроксипутановой кислоты.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2