

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039666**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- (45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.02.24**
- (21) Номер заявки  
**202090191**
- (22) Дата подачи заявки  
**2017.07.06**
- (51) Int. Cl. **C08G 63/181** (2006.01)  
**C08G 63/183** (2006.01)  
**C08G 63/20** (2006.01)  
**C08G 63/91** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОБАВКИ**

---

- (43) **2020.06.30**
- (86) **РСТ/EP2017/067033**
- (87) **WO 2019/007522 2019.01.10**
- (71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ТЕХНИП ЦИММЕР ГМБХ (DE)**
- (72) Изобретатель:  
**Бахманн Хольгер, Линке Райнер,  
Зайдель Экхард, Райзен Михаэль,  
Сарбанди Реза (DE)**
- (74) Представитель:  
**Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,  
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов  
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,  
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)**
- (56) **US-A1-2008236443  
US-A1-2013261222  
EP-A1-2881415  
EP-B1-2268702**

- 
- (57) Изобретение относится к способу уменьшения количества концевых гидроксигрупп, содержащихся в сложных полиэфирах, в котором сложный полиэфир получают по меньшей мере из одной дикарбоновой кислоты и по меньшей мере одного двухатомного спирта и во время и/или после проведения способа получения сложного полиэфира вводят по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из ангидрида карбоновой кислоты и/или моноизоцианата.

**B1**

**039666**

**039666**

**B1**

Настоящее изобретение относится к способу получения сложных полиэфиров, где при проведении этого способа вводят специальную добавку. Кроме того, настоящее изобретение относится к применению этих добавок в таком способе.

В предшествующем уровне техники описано много способов получения сложных полиэфиров, таких как сложного полиэфира полибутиленадипата-терефталата (PBAT), полибутиленисукцината (PBS) и сложного полиэфира полибутилен-терефталата (PBT). Обычно соответствующую дикарбоновую кислоту вводят в реакцию с диолом.

Полученные сложные полиэфиры часто не соответствуют определенным требованиям. Так, например, необходимо улучшить качество воспроизведения цвета. Кроме того, необходимо осуществлять способ более быстро, необходимо уменьшить количество тетрагидрофурана (THF), а также необходимо уменьшить количество необходимого диола. Кроме того, необходимы продукты, которые обладают меньшей степенью разложения в расплавленной фазе и желательнее лучшее регулирование накопления в расплавленной фазе.

Из предшествующего уровня техники, например из WO 96/15173, EP 2268702, EP 2628758, WO 2014/067954 и CN 102443149, известны разные способы получения сложных полиэфиров, где в этих способах используют ангидриды дикарбоновых кислот и/или моноизоцианаты.

В этих способах для получения сложного полиэфира в качестве мономеров используют ангидриды дикарбоновых кислот и при соответствующих условиях диизоцианаты. Эти соединения не используют в качестве добавок, добавляемых при проведении способа получения сложных полиэфиров для уменьшения количества соответствующих концевых гидроксигрупп, например выраженного как отношение количества концевых гидроксигрупп к количеству концевых карбоксигрупп.

Поэтому технической задачей, лежащей в основе настоящего изобретения, является разработка способа получения сложных полиэфиров, в котором улучшено качество воспроизведения цвета, способ осуществляют более быстро, уменьшено количество тетрагидрофурана (THF), уменьшено количество необходимого диола и обеспечена меньшая степень разложения в расплавленной фазе и лучшее регулирование накопления в расплавленной фазе.

Эта задача решена с помощью способа уменьшения количества концевых гидроксигрупп, содержащихся в сложных полиэфирах, в котором сложный полиэфир получают по меньшей мере из одной или большего количества дикарбоновых кислот и по меньшей мере одного или большего количества двухатомных спиртов, и по меньшей мере одной добавки, выбранной из группы, включающей ангидриды карбоновых кислот и/или моноизоцианат. В качестве ангидридов карбоновых кислот можно использовать ангидриды моно- и/или дикарбоновых кислот.

Термин "уменьшение количества концевых гидроксигрупп, содержащихся в сложном полиэфире" означает, что количество концевых гидроксигрупп в сложном полиэфире, полученном с использованием добавки, меньше чем в сложном полиэфире, полученном без использования добавки. Уменьшенное количество концевых гидроксигрупп можно связать с количеством концевых карбоксигрупп, например, выразить как разность количества концевых гидроксигрупп и концевых карбоксигрупп или как отношение количества концевых гидроксигрупп к количеству концевых карбоксигрупп.

Ангидрид карбоновой кислоты может содержать от 2 до 16 атомов углерода. Моноизоцианат может содержать от 2 до 10 атомов углерода.

Ангидрид карбоновой кислоты, использующийся в качестве добавки, может обладать такой же основной углеводородной структурой, как дикарбоновая кислота, использующаяся в качестве мономера, или может обладать другой структурой.

В одном варианте осуществления способа получения сложного полиэфира, предлагаемого в настоящем изобретении, предпочтительно, если ангидрид карбоновой кислоты выбран из группы, состоящей из ангидрида глутаровой кислоты, ангидрида уксусной кислоты и ангидрида янтарной кислоты. Кроме того, моноизоцианат может быть фенилизоцианатом.

В одном варианте осуществления добавку можно ввести в количестве от 0,1 до 10,0 мас.%, предпочтительно примерно 0,2-1,0 мас.% в пересчете на массу конечного сложного полиэфира.

С помощью способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно уменьшить значение отношения количества концевых гидроксигрупп (концевых групп OH) к количеству концевых карбоксигрупп (концевых групп COOH) с помощью реакции ангидрида дикарбоновой кислоты и/или моноизоцианата, предпочтительно добавляемого во время реакции преполиконденсации, и/или реакции поликонденсации, или после проведения реакции поликонденсации, где обеспечено улучшение цвета и стабильности и уменьшение количества побочных продуктов, таких как тетрагидрофуран (THF), например в случае продуктов, полученных с использованием в качестве мономера 1,4-бутандиола (BDO).

В случае PBAT и PBS ангидриды дикарбоновых кислот известны как мономеры, не являющиеся эффективными для дополнительного уменьшения количества концевых групп OH. В отличие от этого, в соответствии с настоящим изобретением, добавка введенная позднее при проведении способа (например, во время или после реакции поликонденсации), является подходящей для уменьшения количества концевых групп OH.

С помощью способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно получить сложные полиэфи-

ры всех составов, в частности его можно использовать для получения PBAT, PBS или PBT, а также других продуктов поликонденсации и сополимеров сложных полиэфи́ров на основе кислот и диолов в присутствии или при отсутствии других сомономеров.

Все стадии способа и рабочие параметры известны специалисту в данной области техники. Так, например, можно использовать приведенные ниже параметры проведения способа и предпочтительно использовать параметры проведения способа, описанные в приведенных ниже примерах, где указано, что отдельные параметры проведения способа не связаны неразрывно с другими параметрами, таким образом, способ, предлагаемый в настоящем изобретении, можно провести, если указан один специальный параметр и объединен с другими параметрами.

Способ, предлагаемый в настоящем изобретении, можно использовать для получения сложных полиэфи́ров в периодическом и непрерывном режиме.

Ниже описаны компоненты, использующиеся в способе получения сложных полиэфи́ров.

Примерами алифатических дикарбоновых кислот являются линейные кислоты с молекулярной формулой  $C_nH_{2(n-1)}O_4$ , в которой  $n$  равно или меньше 40, такие как щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая или пимелиновая кислоты, а также димерные кислоты или дикарбоновые кислоты, содержащие циклическое кольцо, такие как циклогександикарбоновая кислота. Также можно использовать эфи́ры (предпочтительно метиловые, этиловые, пропиловые или бутиловые эфи́ры) этих кислот, а также ангидриды кислот (например, ангидрид янтарной кислоты). Можно использовать одну из этих кислот или смесь двух или более этих кислот.

В качестве ароматических кислот можно использовать, например, терефталевую кислоту, изофталевую кислоту, 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту, а также кислоты, содержащие фурановое кольцо, например фурандикарбоновую кислоту, а также их соответствующие эфи́ры (предпочтительно метиловые, этиловые, пропиловые или бутиловые эфи́ры). Можно использовать одну из этих кислот или смесь двух или более этих кислот.

В качестве диола можно использовать алифатические или алициклические соединения, содержащие две группы -ОН. Предпочтительными являются алифатические диолы, содержащие 2-10 атомов углерода, например этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, неопентилгликоль, 1,6-гексаметиленгликоль или 1,4-циклогександиметанол, полигликоли на основе этиленгликоля, или триметиленгликоля, или 1,4-бутандиола и политетрагидрофурана (политетраметиленовые эфи́ры гликолей). Можно использовать один из этих диолов или смесь двух или более этих диолов.

На обеих стадиях способа, предлагаемого в настоящем изобретении, можно использовать катализаторы. В качестве катализатора можно использовать известные металлы и металлоорганические соединения. Предпочтительными являются катализаторы на основе титана и металлоорганических соединений титана (например, тетрабутилтитанат).

Для улучшения характеристик упругости полиолов, таких, например, как полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль или политетраметилен, можно добавить простой эфир гликоля с молекулярной массой равной 250-4000 г/моль при концентрации 0,01-40 мол.% (предпочтительно 0,01-5 мол.%) в пересчете на полное количество кислот и диолов.

Для улучшения или изменения механических характеристик полученного сложного полиэфи́ра можно использовать разветвляющий реагент. Примерами являются трехатомные или содержащие большее количество гидроксигрупп спирты (например, глицерин, пентаэритрит), или соответствующие трехосновные кислоты (например, пропан-1,2,3-трикарбоновая кислота) и/или ангидриды кислот (например, ангидрид тримеллитовой кислоты), или трехосновные или содержащие большее количество карбоксигрупп оксокарбоновые кислоты (например, яблочная кислота, лимонная кислота, гидроксиизофталевая кислота).

В способе, предлагаемом в настоящем изобретении, можно использовать стабилизатор. В качестве стабилизатора можно использовать фосфорсодержащее соединение. Примерами являются фосфорная кислота ( $H_3PO_4$ ), триэтилфосфоацетат (TEPA), трис-триэтиленгликольфосфорная кислота (TEGPA) или 3-фосфонопропионовая кислота (2-карбоксииэтилфосфоновая кислота CEPА).

Биологически разлагающийся PBAT, образованный из бутандиола, терефталевой кислоты и адипиновой кислоты, можно получить с использованием следующих компонентов:

- (a) мономеры: 1,4-бутандиол (BDO), терефталевая кислота (PTA), адипиновая кислота (ADA);
- (b) полиол для улучшения характеристик упругости, такой как полиэтиленгликоль или политетраметиленовый эфир гликоля с молекулярной массой, равной 250-4000 г/(кг PBAT);
- (c) разветвляющий реагент, такой как пентаэритрит или глицерин, 0,01-50 г/(кг PBAT); фосфорсодержащее соединение, использующееся в качестве стабилизатора, такое как триэтилфосфоацетат (TEPA), трис-три-этиленгликольфосфорная кислота (TEGPA), фосфорная кислота ( $H_3PO_4$ ), каждое в количестве, при котором содержится от 5 до 200 част./млн P;
- (d) катализатор реакции этерификации и поликонденсации, который можно выбрать из катализаторов разных типов или одного типа;
- (e) указанные выше добавки, предназначенные для уменьшения количества концевых групп ОН, предпочтительно ангидрид глутаровой кислоты, ангидрид уксусной кислоты, ангидрид янтарной кисло-

ты или фенилизоцианат; и

(f) необязательно гексаметилендиизоцианат или другой удлинитель цепи, предназначенный для увеличения длины цепи и дополнительно для уменьшения количества концевых групп.

В одном варианте осуществления способ получения сложного полиэфира может включать стадии (пере)этерификации, преполиконденсации и поликонденсации. Эти стадии являются обычными стадиями, используемыми для получения сложных полиэфиров, поэтому специалисту в данной области техники известно, как их проводить. Предпочтительно, если добавку можно ввести во время проведения стадии преполиконденсации и/или поликонденсации, и/или после проведения поликонденсации.

Кроме того, настоящее изобретение относится к применению указанных выше добавок, выбранных из группы, состоящей из ангидрида карбоновой кислоты или моноизоцианата, для уменьшения количества концевых гидроксигрупп, содержащихся в сложных полиэфирах.

С помощью способа, предлагаемого в настоящем изобретении, и с помощью применения, предлагаемого в настоящем изобретении, обеспечено несколько преимуществ. Полученные сложные полиэфиры соответствуют определенным требованиям. Так, например, улучшено качество воспроизведения цвета. Способ проводят более быстро, уменьшено количество тетрагидрофурана (THF), а также уменьшено количество необходимого диола. Получены дополнительные продукты, обладающие меньшей степенью разложения в расплавленной фазе, и обеспечено лучшее регулирование накопления в расплавленной фазе.

Настоящее изобретение проиллюстрировано приведенными ниже примерами, которые не следует рассматривать, как ограничивающие настоящее изобретение.

Пример 1 и сравнительный пример 1.

Для проведения всех стадий реакции от начала до конца использовали автоклав объемом 10 л.

Проводили следующий пример 1.

Этерификация:

Состав:

1385,1 г терефталевой кислоты (PTA)

1089,4 г бутандиола (BDO, молярное отношение 1:1,45)

1460 г Hombifast HS-06 (60 част./млн Ti в пересчете на количество конечного полимера)

47,4 г полиэтиленгликоля 400 (PEG 400, 13 кг/т)

2,55 г пентаэритрита (0,7 кг/т)

#### Этерификация PTA

Мономеры и катализатор помещали в реактор и непрерывно перемешивали. После обеспечения инертной атмосферы реактор нагревали. После установления температуры продукта, равной 195°C (начало регистрации времени), давление в течение 15 мин понижали до равного 400 мбар, при этом температура продукта повышалась до 240°C. Этерификацию завершали через 120 мин.

#### Получение раствора адипиновой кислоты в BDO

Состав:

1319,5 г адипиновой кислоты (ADA)

789,3 г BDO (молярное отношение 1,00)

В сосуд помещали BDO и затем добавляли адипиновую кислоту. В сосуде с помощью азота создавали инертную атмосферу. Смесь нагревали до 160°C при небольшом избыточном давлении и перемешивали до завершения этерификации PTA. В течение этого времени адипиновая кислота растворялась в BDO.

Продолжение этерификации:

В реактор для этерификации в течение примерно 3 мин добавляли раствор адипиновой кислоты в BDO. Вследствие добавления сырья и уменьшения температуры нагревания температура продукта понижалась до 190°C и при продолжении этерификации повышалась до 212°C. Содержание конденсата указывало на целевое завершение реакции этерификации всего через 160 мин после начала регистрации времени.

Преполиконденсация:

В установке для конденсации холодильник для этерификации заменяли на охлаждающие ловушки для преполиконденсации и давление в течение 5 мин понижали до равного 150 мбар и затем в течение 5 мин до равного 35 мбар. Это целевое давление поддерживали постоянным в течение 10 мин. Средняя температура расплава составляла 235°C. Полное время проведения реакции преполиконденсации составляло 20 мин.

Добавление катализатора поликонденсации:

Затем добавляли 2,07 г катализатора Tuzor TnBT (Dorf Ketal, 80 част./млн Ti в пересчете на количество конечного полимера) и быстро смывали в реактор с помощью 10 г BDO.

Поликонденсация:

В установке для конденсации охлаждающие ловушки для преполиконденсации заменяли на охлаждающие ловушки для поликонденсации. Давление в течение 15 мин понижали до равного < 1 мбар. Температура во время реакции поликонденсации составляла 240°C.

После проведения поликонденсации в течение 190 мин в реактор для поликонденсации добавляли 20 г ангидрида янтарной кислоты, это количество соответствует 0,55% в пересчете на количество конечного полимера.

Продолжительность поликонденсации составляла 340 мин. После устранения вакуума с помощью азота полимер выгружали при воздействии давления и гранулировали, характеристическая вязкость (ХВ) конечного полимерного продукта составляла 1,6 дл/г.

Сравнительный пример 1 отличался от примера 1 тем, что не добавляли янтарную кислоту. Более подробное описание примера 1, в частности сопоставление со сравнительным примером 1, представлено в приведенной ниже табл. 1:

Вкратце, сначала проводили реакцию этерификации с использованием терефталевой кислоты, затем добавляли адипиновую кислоту и BDO и эта предварительно нагретая смесь представляла собой предварительно полученный продукт для последующих реакций. Использовали разные отношения количества молей бутандиола к количеству молей кислоты.

Таблица 1

	Сравнительный Пример	Пример 1
Молярное отношение BDO:ADA в начале этерификации	1:1,00	1:1
Молярное отношение BDO:PTA в начале этерификации	1:1,40	1:1,45
ADA [мол.%]	52	52
PTA [мол.%]	48	48
Пентаэритрит	0,7 кг/т	0,7 кг/т
Полиэтиленгликоль 400	13 кг/т	13 кг/т
Катализатор, 140 част./млн Ti	140 част./млн Ti	
Добавление ангидрида янтарной кислоты через 190 мин после начала поликонденсации	-----	0,55%
Продолжительность поликонденсации [мин]	330	340
ХВ конечного продукта	1,6 дл/г	1,6 дл/г
Количество групп COOH в конечном продукте	11 мэкв./кг	38 мэкв./кг
THF в гранулах продукта [част./млн]	28	16
L (кусочки, кристаллический) (Cielab)	67,6	76,4
A (кусочки, кристаллический) (Cielab)	29,8	6,8
B (кусочки, кристаллический) (Cielab)	44,4	17,7

Количество THF, полученное в примере 1, являлось меньшим, чем полученное в сравнительном примере 1, что указывает на более значительное термическое разложение.

С помощью добавления ангидрида янтарной кислоты при проведении реакции поликонденсации обеспечено уменьшение количества концевых групп OH в пересчете на количество концевых групп -COOH, это приводит к изменению всей структуры полимера. После добавления ангидрида янтарной кислоты к полимеру во время реакции поликонденсации также улучшен цвет. Это может указывать на то, что с помощью введения добавки уменьшено количество вызывающих окрашивание побочных реакций.

Пример 2.

PBT смешивали с тремя разными добавками, затем расплавляли и проводили реакцию при 250-251°C в течение времени пребывания 3-3,2 мин, и гранулировали.

В приведенной ниже табл. 2 представлены результаты. Показано, что количество концевых групп OH уменьшается по сравнению с количеством этих групп в PBT, полученном без использования этих добавок.

Таблица 2

№	Добавка	Количество добавки	Определенное путем анализа количество концевых групп OH в полимерном продукте [мэкв./кг]	Определенное путем анализа количество концевых групп COOH в полимерном продукте [мэкв./кг]	Разность количества концевых групп OH и концевых групп COOH
1	Без добавки	0	70	24	46
2	Ангидрид глутаровой кислоты	4 г/кг	45	41	4
3	Ангидрид уксусной кислоты	3,6 г/кг	57	30	27
4	Фенилизоцианат	4,2 г/кг	44	24	20

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ уменьшения количества концевых гидроксигрупп, содержащихся в сложных полиэфирах, в котором сложный полиэфир получают в способе получения сложных эфиров по меньшей мере из одной дикарбоновой кислоты и по меньшей мере одного двухатомного спирта, и по меньшей мере одной добавки, выбранной из группы, состоящей из ангидрида дикарбоновой кислоты и/или моноизоцианата,

добавляемой в указанный способ получения сложных эфиров.

2. Способ по п.1, в котором добавку вводят во время проведения стадии преполиконденсации, и/или во время проведения стадии поликонденсации, и/или после проведения поликонденсации.

3. Способ по п.1, в котором ангидрид карбоновой кислоты, использующийся в качестве добавки, обладает такой же или другой основной углеводородной структурой, как дикарбоновая кислота, используемая в качестве мономера.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором ангидрид карбоновой кислоты выбран из группы, состоящей из ангидрида глутаровой кислоты, ангидрида уксусной кислоты и ангидрида янтарной кислоты.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором моноизоцианатом является фенилизоцианат.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором добавку вводят в количестве от 0,1 до 10%, предпочтительно примерно от 0,2 до 1,0% в пересчете на количество конечного сложного полиэфира.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов в котором сложный полиэфир получен из дикарбоновых кислот и диолов, где кислотами являются:

а) линейные димерные кислоты с молекулярной формулой  $C_nH_{2(n-1)}O_4$ , в которой n равно или меньше 40, такие как щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая или пимелиновая кислота, и/или

б) димерные кислоты или дикарбоновые кислоты, содержащие циклическое кольцо, такие как циклогександикарбоновая кислота;

с) можно использовать эфиры (предпочтительно метиловые, этиловые, пропиловые или бутиловые эфиры) этих кислот, а также ангидриды кислот (например, ангидрид янтарной кислоты);

можно использовать одну из этих кислот или смесь двух или более этих кислот;и

где диолами являются алифатические или алициклические соединения, содержащие две группы -ОН.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором сложный полиэфир получают из дикарбоновых кислот, таких как терефталевая кислота, изофталевая кислота, 2,6-нафталиндикарбоновая кислота, а также кислот, содержащих фурановое кольцо, например фурандикарбоновая кислота, а также их соответствующих эфиров (предпочтительно метиловых, этиловых, пропиловых или бутиловых эфиров), где можно использовать одну из этих кислот или смесь двух или более этих кислот, и диолов, содержащих 2-10 атомов углерода, таких как этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, неопентилгликоль, 1,6-гексаметиленгликоль или 1,4-циклогександиметанол, полигликоли на основе этиленгликоля или триметиленгликоля, или 1,4-бутандиола и политетрагидрофурана (политетраметиленовые эфиры гликолей), где можно использовать один из этих диолов или смесь двух или более этих диолов.

9. Применение добавки, выбранной из группы, состоящей из ангидрида дикарбоновой кислоты и моноизоцианата, для уменьшения количества концевых гидроксигрупп, содержащихся в сложных полиэфирах, в котором добавку добавляют в способ получения сложного эфира по меньшей мере из одной дикарбоновой кислоты и по меньшей мере одного двухатомного спирта.

