

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040010**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.04.08

(21) Номер заявки
202090271

(22) Дата подачи заявки
2017.07.17

(51) Int. Cl. **C08G 63/181** (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08G 63/82 (2006.01)
C08G 63/85 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

(43) **2020.06.30**

(86) **PCT/EP2017/068057**

(87) **WO 2019/015745 2019.01.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ТЕХНИП ЦИММЕР ГМБХ (DE)

(72) Изобретатель:
Зайдель Экхард, Линке Райнер (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-A1-2006135668
DE-A1-19627591
US-A-4032550
US-A-5342902**

(57) Изобретение относится к способу получения сложных полиэфиров. Указанный способ включает введение дикарбоновой кислоты в реакцию с бутандиолом в присутствии катализатора и с применением алюмосиликата, который является алюмосиликатом типа 4А и имеет формулу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, настоящее изобретение относится к применению такого алюмосиликата в указанном способе получения сложных полиэфиров.

040010**B1****040010****B1**

Изобретение относится к способу получения сложных полиэфиров, в частности, из дикарбоновых кислот и бутандиола, в котором применяют алюмосиликат, а также к применению алюмосиликата в таком способе.

В EP 0698050 A1 описан способ получения политетрагидрофурана, в котором используют тетрагидрофуран (ТГФ) и цеолитный катализатор.

В DE 000019638549A1 раскрыто применение цеолитных катализаторов для поликонденсации полиэтилентерефталата. Однако в этой публикации не описаны сложные полиэферы на основе бутандиола (БД) и дикарбоновых кислот.

В публикации Devroede, J. (2007), Study of the THF formation during TPA-based synthesis of PBT, Eindhoven: Technische Universitat Eindhoven DOI: 10.6100/IR630627, представлены результаты исследования способа получения полибутилентерефталата (ПБТ), в котором алюмосиликаты используют в качестве сокатализаторов в дополнение к тетрабутилортотитанату в реакции этерификации терефталевой кислоты (ТФК) и переэтерификации диметилтерефталата (ДМТ) с использованием БД. Установлено, что, хотя при проведении реакции переэтерификации алюмосиликаты обладают высокой каталитической активностью и обеспечивают уменьшение количества ТГФ, в реакции этерификации они не обладают никакой каталитической активностью и приводят к образованию большого количества ТГФ.

Синтез сложных полиэфиров с использованием дикарбоновых кислот и БД в присутствии катализатора обычно осуществляют путем проведения таких стадий способа, как этерификация, преполиконденсация, поликонденсация и последующие выгрузка расплава полимера и гранулирование.

В ходе реакции этерификации из дикарбоновых кислот и БД в присутствии катализатора получают сложные эфиры. Эти промежуточные продукты превращают в конечный полимер путем проведения последующих стадий способа, описанных выше.

В ходе проведения всего способа и, в особенности, в ходе реакции этерификации в качестве побочной реакции происходит образование ТГФ из БД. Эта реакция катализируется кислотой и поэтому она протекает одновременно с реакцией этерификации, в особенности, на начальном этапе реакции этерификации, когда все еще содержится большое количество свободной дикарбоновой кислоты. Образование ТГФ приводит к увеличению расхода БД при получении сложного полиэфира и это приводит к дополнительным затратам, связанным с отделением от конденсированной воды, обработкой с получением пригодного для продажи продукта или удалением.

Технической задачей, лежащей в основе настоящего изобретения, является разработка способа получения сложных полиэфиров с использованием дикарбоновых кислот и бутандиола, в котором отсутствуют указанные выше затруднения.

Эта задача решена с помощью основного объекта, приведенного в независимых пунктах формулы изобретения. Предпочтительные варианты осуществления определены в зависимых пунктах формулы изобретения.

Предлагаемый в настоящем изобретении способ получения сложных полиэфиров включает введение дикарбоновой кислоты в реакцию с бутандиолом в присутствии катализатора, где в указанном способе применяют алюмосиликат. В ходе реакции дикарбоновой кислоты и бутандиола в присутствии катализатора образуются сложные полиэферы. Путем применения алюмосиликата в указанном способе получения сложного полиэфира можно уменьшить количество ТГФ, образующегося из бутандиола и, таким образом, устранить связанные с этим недостатки. Алюмосиликат может содержаться в реакционной смеси, предназначенной для получения сложного полиэфира, уже на начальной стадии.

В одном варианте осуществления способ получения сложного полиэфира включает стадии этерификации, преполиконденсации и поликонденсации, после которых можно провести последующую выгрузку расплава полимера и гранулирование. Эти стадии являются обычными стадиями для получения сложных полиэфиров из дикарбоновых кислот и бутандиола, поэтому специалисту в данной области техники известны материалы и параметры, используемые для проведения этих стадий. Алюмосиликат может содержаться в смеси, в частности, на стадии реакции этерификации, например, в момент запуска стадии реакции этерификации.

Как указано выше, в способе получения сложного полиэфира применяют алюмосиликат. Алюмосиликаты представляют собой соединения, содержащие разные количества Al_2O_3 и SiO_2 . Атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода с образованием тетраэдра, тогда как атом Al образует октаэдр. Алюмосиликаты представляют собой соединения, в которых атом Al также занимает положения атомов Si, и он координирован четырьмя атомами кислорода. Примерами алюмосиликатов являются цеолиты, где в одном варианте осуществления алюмосиликатом может являться цеолит типа 4A.

Алюмосиликат может описываться формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В другом варианте осуществления алюмосиликат может обладать размером пор, равным примерно 4 Å, и/или алюмосиликат может обладать размером частиц d_{50} , равным от 0,1 до 0,5 мкм. Размер пор и размер частиц являются параметрами, применимыми в области алюмосиликатов/цеолитов, поэтому их можно определить по обычным для этой области техники методам.

В одном варианте осуществления алюмосиликатом может являться синтетический и/или кристаллический алюмосиликат.

Алюмосиликат может находиться в виде порошка и предпочтительно, если его можно добавить к реакционной смеси, предназначенной для получения сложного полиэфира, в виде порошка.

С помощью описанных выше алюмосиликатов можно эффективно уменьшить количество ТГФ, который образуется при проведении способа получения сложного полиэфира из дикарбоновой кислоты и бутандиола.

Как отмечено выше, в способе получения сложного полиэфира используют катализатор для катализа реакции дикарбоновой кислоты с бутандиолом. Предпочтительно, если катализатором может являться тетрабутилортотитанат.

В описанном выше способе получения сложного полиэфира используют дикарбоновую кислоту. Можно использовать одну дикарбоновую кислоту или смесь двух или большего количества дикарбоновых кислот, отличающихся друг от друга.

В одном варианте осуществления дикарбоновой кислотой может являться ароматическая дикарбоновая кислота, содержащая одно или два ароматических кольца, предпочтительно терефталевая кислоты, изофталевая кислоты и нафталиндикарбоновые кислоты. Дикарбоновой кислотой также может являться алифатическая дикарбоновая кислота, содержащая от 2 до 16 атомов С, предпочтительно янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота и пробковая кислота.

Количество алюмосиликата может составлять от 100 до 1 000 част./млн в пересчете на конечный полимерный продукт.

Отношение концентрации катализатора к концентрации алюмосиликата составляет от 2:1 до 1:40, концентрации выражены в част./млн.

Как отмечено выше, способ получения сложного полиэфира, проводимый путем реакции дикарбоновой кислоты с бутандиолом можно провести с использованием стадий этерификации, преполиконденсации и поликонденсации.

В одном варианте осуществления этерификацию можно провести с использованием по меньшей мере одного из следующих параметров: отношение количества молей дикарбоновой кислоты к количеству молей бутандиола составляет от 0,5 до 1,5;

температура проведения этерификации равна от 165 до 260°C, но ниже температуры термического разложения дикарбоновой кислоты; давление равно от 20 кПа (200 мбар) до 120 кПа (1200 мбар); концентрация катализатора равна 25-200 част./млн в пересчете на количество конечного продукта; и концентрация алюмосиликата равна 100-1000 част./млн в пересчете на количество конечного продукта.

Предпочтительно, если этерификацию можно провести с использованием всех указанных выше параметров.

В одном варианте осуществления преполиконденсацию можно провести с использованием по меньшей мере одного из следующих параметров: температура равна 230-260°C, но ниже температуры термического разложения дикарбоновой кислоты; и давление равно 2-60 кПа (20-600 мбар).

Предпочтительно, если преполиконденсацию можно провести с использованием всех указанных выше параметров вместе.

В одном варианте осуществления поликонденсацию можно провести с использованием по меньшей мере одного из следующих параметров: температура равна от 235 до 265°C, но ниже температуры термического разложения дикарбоновой кислоты; и давление равно <100 Па (1 мбар).

Предпочтительно, если преполиконденсацию можно провести с использованием всех указанных выше параметров вместе.

Настоящее изобретение также относится к применению алюмосиликата в способе получения сложных полиэфиров, включающем реакцию дикарбоновой кислоты с бутандиолом в присутствии катализатора, где способ и соединения, использующиеся в способе, являются такими, как определено выше.

С помощью настоящего изобретения, в особенности с помощью описанных выше вариантов осуществления, можно обеспечить несколько преимуществ. Применение алюмосиликата, предпочтительно определенного выше, обеспечивает существенное уменьшение количества образующегося ТГФ без воздействия на катализатор и его активность в реакциях этерификации, преполиконденсации и поликонденсации. Таким образом, можно использовать существенно меньшее количество молей дикарбоновой кислоты, расходующееся на образование ТГФ, и расход БД без опасения того, что реакция поликонденсации преждевременно завершится вследствие образования ТГФ и израсходования БД и не обеспечится целевая вязкость полимера. Реакцию этерификации можно регулировать таким образом, что с самого начала из дикарбоновой кислоты и БД образуется большое количество сложных моноэфиров и олигомерных сложных моноэфиров, которые обладают существенно более высокой реакционной способностью при формировании цепи сложного полиэфира, что приводит к значительному ускорению протекания реакции. В отличие от этого, при наличии сложных диэфиров дикарбоновая кислота-БД и олигомерных сложных диэфиров, образующиеся при более значительном избытке БД, необходимо проведение нескольких стадий переэтерификации для удаления избыточного количества БД.

Кроме того, можно оптимизировать расход БД при получении полибутилентерефталата (ПБТ), полибутиленадипата-терефталата (ПБАТ) и полибутиленсукцината (ПБС). Уменьшены количества побочных продуктов, способ можно провести более быстро и обеспечена значительная производственная гиб-

кость.

Настоящее изобретение проиллюстрировано с помощью приведенных ниже примера и сравнительного примера, причем следует отметить, что пример и сравнительный пример не следует рассматривать, как ограничивающие настоящее изобретение.

Примеры

Пример 1.

На стадии реакции этерификации 1265,5 г ТФК (терефталевая кислота) и 1352,8 г адипиновой кислоты, 266,1 г бутандиола, 1,29 катализатора Tyzor TnBT (Dorf Ketal), имеющегося в продаже катализатора на основе тетрабутилортотитаната (50 част./млн Ti в пересчете на количество конечного продукта) и 1,82 г порошкообразного алюмосиликата, обладающего размером частиц d_{50} , равным от 0,1 до 0,5 мкм (500 част./млн в пересчете на количество конечного продукта), полученного, например, из KÖSTROLITH® 4AP-TR, описывающегося формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ цеолита типа 4A, обладающего размером пор, равным 4 Å, обрабатывали в течение 55 мин, при этом целевое давление, равное 600 мбар, обеспечивалось через 10 мин после начала реакции. В ходе реакции этерификации отделение воды началось при температуре, равной 173°C (первая капля дистиллята) и ее количество увеличивалось до окончания реакции этерификации, при 220°C.

В ходе реакции этерификации получали дистиллят в количестве, составляющем 727,9 г, содержащий ТГФ в количестве, составляющем 83,7 г.

Количество конечного продукта рассчитывали на основании количества мономеров, исходя из теоретической структуры полимера и статистического распределения мономеров. В примере 1 количество конечного продукта составляло 3645 г.

Сравнительный пример 1.

Проводили такую же процедуру, как в примере 1, за исключением того, что не использовали алюмосиликат. Количество дистиллята составляло 996 г, он содержал ТГФ в количестве, составляющем 278,2 г.

Сопоставление количества ТГФ, полученного в примере 1, с количеством, полученным в сравнительном примере 1, указывает на то, что применение алюмосиликата в способе получения сложного полиэфира из дикарбоновых кислот и бутандиола, приводит к существенному уменьшению количества образующегося ТГФ.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения сложных полиэфиров, включающий введение дикарбоновой кислоты в реакцию с бутандиолом в присутствии катализатора, где в способе применяют алюмосиликат, отличающийся тем, что алюмосиликат является алюмосиликатом типа 4A и имеет формулу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

2. Способ по п.1, включающий стадии этерификации, преполиконденсации и поликонденсации.

3. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором алюмосиликат обладает размером пор, равным примерно 4 Å.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором алюмосиликат обладает размером частиц d_{50} , равным от 0,1 до 0,5 мкм.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором алюмосиликатом является синтетический и/или кристаллический алюмосиликат.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором катализатором является тетрабутилортотитанат.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором дикарбоновой кислотой является ароматическая дикарбоновая кислота, содержащая одно или два ароматических кольца, или алифатическая дикарбоновая кислота, содержащая от 2 до 16 атомов С.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором отношение концентрации катализатора к концентрации алюмосиликата составляет от 2:1 до 1:40.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором этерификацию проводят с использованием по меньшей мере одного из следующих параметров:

отношение количества молей дикарбоновой кислоты к количеству молей бутандиола составляет от 0,5 до 1,5;

температура проведения этерификации равна от 165 до 260°C, но ниже температуры термического разложения дикарбоновой кислоты;

давление равно от 20 кПа (200 мбар) до 120 кПа (1200 мбар);

концентрация катализатора равна 25-200 част./млн в пересчете на количество конечного продукта;

и

концентрация алюмосиликата равна 100-1000 част./млн в пересчете на количество конечного продукта.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором преполиконденсацию проводят с использованием по меньшей мере одного из следующих параметров:

температура равна 230-260°C, но ниже температуры термического разложения дикарбоновой кислоты; и

давление равно 2-60 кПа (20-600 мбар).

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором поликонденсацию проводят с использованием по меньшей мере одного из следующих параметров:

температура равна от 235 до 265°C, но ниже температуры термического разложения дикарбоновой кислоты; и

давление равно < 100 Па (1 мбар).

12. Применение алюмосиликата, являющегося алюмосиликатом типа 4А и имеющего формулу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в способе получения сложных полиэфиров, включающем введение дикарбоновой кислоты в реакцию с бутандиолом в присутствии катализатора, где способ определен в любом из предыдущих пунктов.

