



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 184 748** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 G 65/20**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 98112789/04, 05.12.1996
(24) Дата начала действия патента: 05.12.1996
(30) Приоритет: 14.12.1995 US 08/572,323
(43) Дата публикации заявки: 27.04.2000
(46) Дата публикации: 10.07.2002
(56) Ссылки: US 5149862 A, 22.09.1992. US 5130470 A, 14.07.1992. US 4163115 A, 05.09.1987. SU 1696439 A, 07.12.1991.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 14.07.1998
(86) Заявка РСТ: US 96/19356 (05.12.1996)
(87) Публикация РСТ: WO 97/21756 (19.06.1997)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Большая Спасская 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
Е.И. ДЮПОН ДЕ НЕМУР ЭНД КОМПАНИ (US)
(72) Изобретатель: ДОРАЙ Сариянараян (US), ТРУШКОВСКИ Дональд (US)
(73) Патентообладатель:
Е.И. ДЮПОН ДЕ НЕМУР ЭНД КОМПАНИ (US)
(74) Патентный поверенный:
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) **УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИАЦЕТАТОВ ПОЛИТЕТРАМЕТИЛЕНОВЫХ ЭФИРОВ**

(57)
Изобретение относится к получению сложных диэфиров политетраметиленовых эфиров, которые используются для образования сегментированных сополимеров с полифункциональными уретанами и сложными полиэфирами. Указанные эфиры получают полимеризацией тетрагидрофурана возможно с одним или более сомономерами замещенного тетрагидрофурана или алкиленоксида в реакторе полимеризации в присутствии твердого кислотного катализатора и карбоновой кислоты с ангидридом карбоновой кислоты в качестве

агента, регулирующего молекулярную массу. В процессе синтеза устанавливают пониженное давление в реакторе таким образом, что за счет испарения и/или конденсации тетрагидрофурана эффективно регулируют температуру реакции от 20 до 65 °C и, удаляя из реактора при пониженном давлении пары тетрагидрофурана, отводят теплоту реакции, связанную с полимеризацией. Изобретение позволяет решить проблему отвода высокой теплоты реакции, когда процесс переводят на коммерческий уровень. 6 з.п.ф.-лы, 1 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 184 748** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 G 65/20**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98112789/04, 05.12.1996
(24) Effective date for property rights: 05.12.1996
(30) Priority: 14.12.1995 US 08/572,323
(43) Application published: 27.04.2000
(46) Date of publication: 10.07.2002
(85) Commencement of national phase: 14.07.1998
(86) PCT application:
US 96/19356 (05.12.1996)
(87) PCT publication:
WO 97/21756 (19.06.1997)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij
i Partnery", Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
E.I. DJuPON DE NEMUR EhND KOMPANI (US)
(72) Inventor: DORAJ Sarijanarajan (US),
TRUSHKOVSKI Donal'd (US)
(73) Proprietor:
E.I. DJuPON DE NEMUR EhND KOMPANI (US)
(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **IMPROVED METHOD OF SYNTHESIS OF POLYTETRAMETHYLENE ESTER DIACETATES**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology. SUBSTANCE: invention relates to a method of synthesis of polytetramethylene ester diesters which are used for formation of segmented copolymers with polyfunctional urethanes and complex polyesters. Indicated esters are synthesized by polymerization of tetrahydrofuran with a single or more comonomers of substituted tetrahydrofuran or alkylene oxide in polymerization reactor in the presence of solid acidic catalyst and carboxylic acid with carboxylic acid anhydride as an agent regulating molecular

mass value. In the process of synthesis the decreased pressure value in reactor is adjusted in order due to evaporation and/or condensation of tetrahydrofuran to control effectively the reaction temperature value from 20 to 65 C and removing tetrahydrofuran vapors from reactor under decreased pressure that results to removal of reaction heat associated with the polymerization reaction. Invention ensures to solve the problem of removal of reaction high heat when process is converted on the commercial level. EFFECT: improved method of synthesis. 7 cl, 1 tbl

Настоящее изобретение относится к усовершенствованному способу получения сложных диэфиров политетраметиленовых эфиров. Более конкретно, но не ограничиваясь этим, настоящее изобретение относится к полимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) с или без второго сомомера в виде простого циклического эфира с использованием твердого кислотного катализатора и карбоновой кислоты с ангидридом карбоновой кислоты в качестве агентов, регулирующих молекулярную массу, в которой установка величины давления в реакторе при одновременном отводе тепла реакции путем работы реактора в условиях реакции испарения растворителя/мономера эффективно регулирует температуру реакции. Уровень техники

Политетраметиленаэфиргликоль (ГПТМЭ) представляет собой продукт в химической промышленности, который широко используется для образования сегментированных сополимеров с полифункциональными уретанами и сложными полиэфирами. ГПТМЭ в коммерческих масштабах производится в результате реакции тетрагидрофурана (ТГФ) с фторсульфоновой кислотой и последующего быстрого охлаждения продукта с водой. В то время как этот процесс оказался вполне удовлетворительным, он не в такой степени эффективен, как этого бы хотелось, в результате того, что кислота не может быть регенерирована или вторично использована. Более того, утилизация выработанной кислоты представляет собой проблему по причинам ее токсичности и коррозионной активности.

Патент США 4120093 описывает полимеризацию ТГФ с использованием полимера, который содержит группы альфафторсульфоновой кислоты в качестве катализатора, и воды или 1,4-бутандиола в качестве агента обрыва цепи. Природа катализатора позволяет его использовать вторично, таким образом устраняются проблемы, связанные с его утилизацией, и недостаточная растворимость катализатора в реакционной массе делает более простым отделение катализатора от продукта в конце реакции полимеризации. Эта очень маленькая растворимость также сводит к минимуму потерю катализатора в ходе реакции. Однако данный процесс приводит к получению политетраметиленаэфиргликоля, который имеет молекулярную массу 10000 или более того, в то время как коммерчески производимые продукты имеют молекулярные массы менее чем 4000, при этом большая часть коммерчески производимых продуктов имеет среднечисленную молекулярную массу в диапазоне от 650 до 3000. Патент США 4163115 описывает полимеризацию ТГФ и/или ТГФ вместе с сомомерами с образованием сложного диэфира политетраметиленового эфира с использованием катализатора из фторированной смолы, который содержит группы сульфоновой кислоты, в которой молекулярная масса регулируется при добавлении к реакционной среде предшественника ацилий иона. Патент описывает использование уксусного ангидрида и уксусной кислоты, используемой

вместе с твердым катализатором. Полимерный продукт выделяют в результате отгона непрореагировавшего ТГФ и уксусной кислоты/уксусного ангидрида для рецикла. Изолированный продукт представляет собой ацетат тетраметиленаполиэфира, который является в основном полимеризованным тетрагидрофураном с концевыми группами сложного эфира уксусной кислоты (АПТМЭ), который должен быть превращен в соответствующий дигидрокси продукт, гликоль тетраметиленаполиэфира, который является в основном полимеризованным тетрагидрофураном с концевыми гидроксильными группами (ГПТМЭ), для использования в качестве сырья в большинстве конечных использований уретана.

Описание изобретения

В соответствии с настоящим изобретением было обнаружено, что теплота полимеризации для получения АПТМЭ приблизительно составляет величину, равную 6000 кал/гр-моль, вступившего в реакцию ТГФ (25121 кДж/кг-моль), и эта теплота реакции уменьшается для полимера с более высокой молекулярной массой, что предполагает необходимость рассмотрения блокирования по концам цепочки (этерификации) в качестве механистической стадии с выделением энергии в наибольшей степени. Вследствие этого большого значения теплоты реакции, перевод этого процесса на коммерческий уровень представляется очень затруднительным. Более конкретно, высокая реакционная способность Nafion[®] предполагает использование реактора для проведения реакции в суспензии для данного полимеризационного процесса, вследствие того, что реактор для проведения реакции в суспензии является чрезвычайно эффективным аппаратом для отвода теплоты реакции при помощи рубашки или змеевика. Однако даже реактор с рубашкой не имеет никакой возможности для отвода высокой теплоты реакции, когда такой процесс переводится на современный коммерческий уровень. Настоящее изобретение решает эту проблему в результате отвода значительной величины теплоты реакции при помощи охлаждения при испарении. Данный способ включает в себя намеренную эксплуатацию реактора в условиях вакуума, когда испаряется ТГФ, при этом одновременно выбирается такая величина рабочего давления, чтобы иметь возможность контролировать скорость отвода теплоты и эффективно контролировать температуру реактора. Испаряемый ТГФ может затем быть сконденсирован, и его поток может быть направлен обратно в реактор. Таким способом значительная величина теплоты реакции может быть отведена из реактора, в то время как одновременно контролируется температура реакции.

С учетом вышеупомянутых проблем, связанных с получением АПТМЭ, настоящее изобретение предлагает усовершенствованный способ получения сложных диэфиров политетраметиленовых эфиров при полимеризации ТГФ с, хотя это и необязательно, одним или более сомомерами в виде замещенного ТГФ или алкилен оксида в реакторе, который

использует твердый кислотный катализатор и карбоновую кислоту с ангидридом карбоновой кислоты в качестве агента, регулирующего молекулярную массу, в котором усовершенствование заключается в стадиях установки давления полимеризационного реактора на такой величине, чтобы испарение и/или конденсация ТГФ эффективно бы регулировали температуру реакции и одновременно осуществляли бы отвод теплоты реакции при эксплуатации в условиях проведения реакции при испарении растворителя/мономера. В одном из предпочтительных вариантов реализации полимеризационный реактор представляет собой перемешиваемый

возвратно-смешивающий реактор для проведения реакции в суспензии, функционирующий непрерывно в результате одновременного и непрерывного добавления раствора, содержащего ТГФ, карбоновую кислоту и ангидрид карбоновой кислоты, в реактор и вывода получаемого в результате раствора сложного диэфира политетраметиленового эфира, в котором скорость добавления ТГФ и, хотя это и не обязательно, одного или более сомономеров в виде замещенного ТГФ или алкиленоксида определяется скоростью получения сложного диэфира политетраметиленового эфира, а скорость добавления ангидрида карбоновой кислоты определяется требуемой величиной молекулярной массы сложного диэфира политетраметиленового эфира. В другом варианте реализации ТГФ с, хотя это и не обязательно, одним или более сомономерами в виде замещенного ТГФ или алкиленоксида, карбоновая кислота и ангидрид карбоновой кислоты предварительно смешиваются до ввода в указанный полимеризационный реактор. Предпочтительно было бы, если бы карбоновая кислота была бы уксусной кислотой, а ангидрид карбоновой кислоты был бы уксусным ангидридом.

Целью настоящего исследования является создание усовершенствованного способа получения сложных диэфиров политетраметиленовых эфиров, которые легко могли бы переводиться в торговые марки политетраметиленгликолей, ГПТМЭ, в котором регулирование температуры полимеризационного реактора достигается в результате подбора давления в реакторе, при одновременном отводе теплоты реакции в результате функционирования реактора в условиях проведения реакции при испарении растворителя/мономера.

Осуществление этих целей и наличие и осуществление дополнительных целей станет очевидным после полного прочтения описания и формулы изобретения.

Способы осуществления изобретения

Композиции сложных диэфиров политетраметиленового эфира, получаемые в соответствии с настоящим изобретением, в общем случае представляют собой любой такой полиэфир, известный специалистам в соответствующей области, получаемый при помощи катализируемой кислотой реакции полимеризации с раскрытием кольца циклических простых эфиров или смеси в присутствии карбоновой кислоты и ангидрида карбоновой кислоты, в которой основным или преобладающим реагентом является тетрагидрофуран, то есть в готовый продукт

АПТМЭ вводится значительное количество ТГФ. Более конкретно, сложные диэфиры полиэфира, получаемые в результате полимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) с добавлением или без такового сомономера в виде алкилзамещенного тетрагидрофурана, предпочтительно, например, 3-метилтетрагидрофурана (3-МТГФ), а также сополимеризации ТГФ и/или 3-МТГФ с алкиленоксидом или соответствующим сомономером. Как таковые, приведенные ниже описание и примеры преимущественно будут иметь отношение к ТГФ с пониманием того, что могут присутствовать и другие сомомеры, хотя это и необязательно, и для целей описания и подачи заявки на настоящее изобретение термин "политетраметиленовые эфиры" в общем случае охватывает как основную цепь гомополимеризованного ТГФ полиэфира, так и соответствующие сополимеризованные полимеры.

ТГФ, который был использован в качестве реагента в способе настоящего изобретения, может быть любым представителем из поставляемых на коммерческих условиях марок. ТГФ предпочтительно должен содержать воды меньше чем приблизительно 0,001 вес.% и иметь содержание пероксида менее чем 0,002 вес.% и он может содержать, хотя это и необязательно, ингибитор окисления, такой как бутилированный гидрокситолуол для предотвращения образования нежелательных побочных продуктов и окраски. В том случае, если это будет необходимо, в качестве дополнительного еагента может быть использовано приблизительно от 0,1 до 50 вес. % в расчете на ТГФ алкилзамещенного тетрагидрофурана, который может вступать в реакцию сополимеризации с ТГФ. В особенности предпочтительным алкилзамещенным ТГФ является 3-МТГФ.

Твердый кислотный катализатор, который может быть использован в настоящем изобретении, включает в себя в широком смысле слова любой такой высококислотный твердофазный катализатор, пригодный к проведению полимеризации циклических простых эфиров и подобных им соединений с раскрытием кольца, известный специалистам в соответствующей области. Такими катализаторами могут быть, приводя в качестве примера, но не ограничиваясь этим, полимерные катализаторы, которые содержат группы сульфоновой кислоты и с добавлением или без такового по выбору групп карбоновой кислоты, высококислотные природные глины (например, подкисленный монтмориллонит) и/или цеолиты, подкисленные соединения сульфата циркония/олова и им подобные соединения. В особенности предпочтительными твердыми кислотными катализаторами являются катализаторы, чьи полимерные цепочки представляют собой сополимеры тетрафторэтилена или хлортрифторэтилена и перфторалкилвинилового эфира, содержащие предшественников групп сульфоновой кислоты (опять с наличием или без такового групп карбоновой кислоты, как раскрыто в патентах США 4163115 и 5118869 и как поставляется на коммерческих условиях фирмой Е.И. дюПон де Немур энд Компани под торговым названием Nafion®. В

представлении нижеследующего описания и примеров ссылки на катализатор Nafion® будут преобладать, поскольку выгоды и преимущества данного усовершенствованного способа, соответствующего настоящему изобретению, предположительно достигают своей оптимальной величины для такого высокорекционноспособного катализатора. Однако другие гетерогенные катализаторы, как уже было сказано выше, предположительно будут эквивалентны Nafion® для целей настоящего изобретения, в котором были разработаны и реализованы одно или более выгод и/или преимуществ настоящего способа, в особенности по мере того, как реакционная способность катализатора будет приближаться к реакционной способности Nafion®.

Ангидрид карбоновой кислоты, использованный вместе с соответствующей карбоновой кислотой в качестве агента, регулирующего молекулярную массу, в соответствии с настоящим изобретением в общем случае представляет собой ангидрид карбоновой кислоты, у которого звено карбоновой кислоты содержит от 1 до 36 углеродных атомов. В особенности предпочтительными являются соединения с углеродными атомами в количестве от 1 до 4. Примерами таких ангидридов являются уксусный ангидрид, пропионовый ангидрид и подобные им соединения. Наиболее предпочтительным для использования по причине его высокой эффективности ангидридом является уксусный ангидрид, и, как таковые, приведенные ниже описание и примеры будут конкретно иллюстрировать только наиболее предпочтительную комбинацию уксусной кислоты и уксусного ангидрида. В том случае, если используется малеиновый ангидрид, то дималеиновый эфир ГПТМЭ преобразуется в ГПТМЭ в результате гидрогенирования, а не в результате переэтерификации/метанолиза (см., например, патент США 5130470). Наиболее предпочтительная для использования в способе настоящего изобретения комбинация уксусной кислоты/уксусного ангидрида может быть произведена/приготовлена из любого такого приобретаемого на коммерческих условиях материала.

Роль карбоновой кислоты с ангидридом карбоновой кислоты в настоящее время рассматривается как в общем соответствующая химическому механизму, предложенному и описанному в патенте США 4167115, в котором ангидрид карбоновой кислоты является предшественником ацилий иона, который в присутствии ТГФ и твердого кислотного катализатора инициирует реакцию в результате образования иона ацилоксония с реагентом ТГФ и одновременного получения таким образом молекулы карбоновой кислоты. Это в свою очередь приводит к полимеризации с раскрытием кольца (то есть, развитию реакции по механизму оксониевого иона) и в конце концов к окончанию полимеризации в результате реакции с карбоновой кислотой. Хотя настоящее изобретение не рассматривается как зависящее от отдельной механистической интерпретации, тем не менее в настоящее время предполагается, что стадия первичного

инициирования для высокорекционноспособного твердого кислотного катализатора, такого как Nafion®, должна рассматриваться как обратимая, а молекулярная масса в конце концов как зависящая от соотношения инициирования к прекращению полимеризации (то есть, механистически/математически как независящая от скорости развития полимеризации). Это открытие имеет своим следствием конкретное преимущество наличия возможности регулирования молекулярной массы продукта АПТМЭ в результате изменения смеси исходных реагентов для реактора. Более конкретно, для данной загрузки катализатора, концентрации реагирующего ТГФ и условий эксплуатации молекулярная масса продукта определяется соотношением карбоновой кислоты и ангидрида карбоновой кислоты. Собственно говоря, при концентрации карбоновой кислоты при постоянном или стационарном состоянии количество или скорость ангидрида карбоновой кислоты, подаваемого в реактор, становится преобладающим технологическим параметром, определяющим молекулярную массу. Таким образом, настоящий процесс дает возможность осуществления легкого и надежного способа регулирования одной из наиболее важных с коммерческой точки зрения характеристик продукта.

Схема реакции и конструкция реактора.

Обычная полная схема реакции, соответствующая настоящему изобретению, может быть проиллюстрирована при помощи ссылки на конкретный предпочтительный вариант реализации изобретения для получения сложного диэфира политетраметиленового эфира, который осуществляется в результате полимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) с использованием Nafion® в качестве катализатора в присутствии уксусной кислоты (НОАс) и уксусного ангидрида (ACAN). В таком варианте реализации смесь ТГФ, НОАс и ACAN, хранимая, хотя это и не обязательно, в резервуаре для предварительного смешения, непрерывно подается в систему одностадийного реактора, содержащую твердый кислотный катализатор Nafion®, который действует в качестве катализатора полимеризации, как это описано в патенте США 4163115. Должно получить соответствующую оценку во время непрерывной эксплуатации то, что предусматривается возможность устранения резервуара для предварительного смешения или его замена статическими смесителями или подобными им аппаратами при том условии, чтобы было надлежащим образом рассмотрено соответствующее количественное регулирование потоков исходных реагентов, в том числе различных потоков рециркуляции, исходя из критериев, описанных и/или приведенных в качестве примера в настоящем документе. Как таковые, эти альтернативы и подобные им должны рассматриваться в качестве эквивалентных целям настоящего изобретения.

Во время прохождения через реактор кольцо ТГФ раскрывается и образуется полимер тетраметиленоксида, на концах которого находятся эфирные ацетатные группы. Температура одностадийного

реактора контролируется в результате установки давления на такой величине, что полимеризация происходит в условиях испарения ТГФ.

Предпочтительным было бы, если бы реактор был оснащен устройством низкого давления (то есть вакуумным) для орошения флегмой, в котором теплота экзотермической реакции полимеризации ТГФ с образованием АПТМЭ удаляется из реактора в результате орошения флегмой дистиллята при пониженном давлении. Давление реактора (вакуум) может быть установлено/выбрано в результате определения давления пара содержимого реактора при требуемой температуре эксплуатации реактора. Температура изменяется в диапазоне от 20 до 65°C для давлений приблизительно от 175 до 800 мм ртутного столба (от 23,3 до 106,7 кПа) соответственно и предпочтительно между 35 и 55°C для давлений приблизительно от 200 до 550 мм ртутного столба (26,7 до 73,3 кПа) соответственно. Например, в полимеризационном реакторе с использованием уксусного ангидрида, функционирующем при 50°C, давление паров смеси АПТМЭ/ТГФ/уксусный ангидрид/уксусная кислота в реакторе составляет приблизительно 375 мм ртутного столба (50,0 кПа). Таким образом, в результате поддержания давления в реакторе на постоянном уровне приблизительно при 375 мм ртутного столба (50,0 кПа) и установки теплообменника с соответствующими параметрами для конденсации ТГФ/уксусного ангидрида/уксусной кислоты, может косвенным путем поддерживаться постоянная температура реактора 50°C. Связь температура/давления легко определяется специалистами, квалифицированными в соответствующей области, и на нее могут быть наложены физические ограничения, такие как производительность конденсатора по охлаждению. Для коммерческой эксплуатации в больших масштабах предполагается, что охлаждение в результате испарения может быть с успехом применено для удаления тепла экзотермической реакции с наличием или без такового охлаждения с использованием реактора с рубашкой.

Продукт реакции в данном предпочтительном варианте реализации представляет собой раствор диацетатного сложного эфира политетраметилгликоля (АПТМЭ) и непрореагировавший ТГФ, уксусный ангидрид и уксусную кислоту. Количество прореагировавшего ТГФ представляет собой функцию температуры, времени контактирования, состава исходной смеси реагентов и концентрации катализатора. Молекулярная масса АПТМЭ в основном зависит от состава исходной реакционной смеси, в особенности от концентрации уксусного ангидрида в исходной смеси реагентов. Молекулярная масса АПТМЭ может быть увеличена в результате уменьшения величины концентрации уксусного ангидрида в исходной смеси реагентов. Уксусная кислота присутствует в исходной реакционной смеси в первую очередь для того, чтобы предотвратить выход полимеризации из-под контроля, и во-вторых, чтобы исключить образование геля из содержимого реактора.

Для целей настоящего изобретения полимеризационный реактор намеренно эксплуатируется при пониженном давлении (то есть под вакуумом), таким образом получается торговая марка АПТМЭ в условиях охлаждения в результате испарения ТГФ. Таким образом, охлаждению реакционной смеси оказывается содействие в результате удаления испаряющегося ТГФ и, следовательно, осуществления регулирования температуры в результате установки давления в реакторе. Вследствие того, что присущая ТГФ конверсия ограничена, это приводит к тому, что в очищенном фильтрате реактора присутствует значительное количество непрореагировавшего ТГФ (обычно наблюдается степень превращения приблизительно 35%), поэтому после стадии полимеризации намеренно производится быстрый отгон массы ТГФ под вакуумом или подобным методом, и весь оставшийся ТГФ и высококипящие продукты, в том числе уксусная кислота и уксусный ангидрид, могут быть удалены и отправлены на рецикл. Следовательно, усовершенствованный способ, соответствующий настоящему изобретению, пользуется преимуществами чрезвычайно высокой реакционной способности твердого кислотного катализатора, такого как Nafion®, при этом одновременно предотвращаются традиционные проблемы с качеством продукции, связанные с избыточной теплотой реакции, кроме этого, способ дает возможность отделения остаточных высококипящих компонентов от готового продукта АПТМЭ.

Данная полимеризация может быть проведена как в периодическом, так и в непрерывном варианте. Однако для того, чтобы воспользоваться преимуществами высокой реакционной способности катализаторов, таких как Nafion®, и одновременно контролировать выделение теплоты в экзотермической реакции, заявитель предполагает, что наиболее предпочтительным был бы реактор-резервуар с непрерывным перемешиванием, функционирующий в условиях испарения. Для того чтобы это установить, был сконструирован и использован в следующих ниже примерах реактор с непрерывным перемешиванием, имеющий номинальную производительность, равную приблизительно 100 фунтам (45,36 кг) АПТМЭ в час, в котором отвод теплоты реакции осуществлялся при помощи реактора с рубашкой, а не в результате охлаждения вследствие испарения ТГФ. Резервуар с исходной смесью реагентов был использован в этой установке для того, чтобы предварительно смешать различные ингредиенты, использованные в полимеризационном процессе. ТГФ добавлялся со скоростью, вычисленной в первую очередь из скорости получения полимера (то есть, приблизительно 100 фунтов/час (45,36 кг/час)); в то время как уксусный ангидрид добавлялся с величиной расхода, определяемой требуемой молекулярной массой полимера (о чем приведены примеры ниже). Уксусный ангидрид в основном расходовался в ходе реакции полимеризации и должен был непрерывно добавляться в предварительную

смесь, в отличие от уксусной кислоты, которая не расходовалась в реакции и возвращалась в поток рецикла вместе с непрореагировавшим ТГФ. Как уже было упомянуто выше, образование потока рецикла объясняется ограниченной конверсией ТГФ в реакции образования АПТМЭ в полимеризационном реакторе.

Предварительно смешанный поток, который содержал ТГФ, уксусный ангидрид и уксусную кислоту в требуемых соотношениях, непрерывно накачивался насосом в реактор-резервуар со стеклянной футеровкой и с перемешиванием, который был сконструирован для времени задержки, равной приблизительно величине от 30 до 60 минут. Реактор с футеровкой был необходим для исключения потенциала для дезактивирования катализатора в результате реакции функциональной группы сульфоновой кислоты катализатора с металлом. В альтернативном варианте этой футеровкой может быть Teflon® или сравнимый с ним материал, но предпочтительным материалом было стекло. Реактор содержал приблизительно от 2 до 40% катализатора, предпочтительно приблизительно в диапазоне от 5 до 15% и наиболее предпочтительно 10% в весовых долях в отношении к весу исходной реакционной смеси, и катализатор непрерывно переводился в состояние суспензии при помощи перемешивающего устройства. Обычные составы исходной смеси реагентов для полимеризации при получении в установке стандартных торговых марок ГПТМЭ с молекулярными массами в диапазоне от 650 до 2000 были установлены и представлены в приведенных ниже примерах. Концентрация уксусного ангидрида в исходной смеси реагентов для полимеризационного реактора была установлена в качестве ключевого параметра, определяющего молекулярную массу продукта ГПТМЭ, которая обычно увеличивается при уменьшении концентрации уксусного ангидрида, опять же как это показано в примерах.

Примеры от 1 до 4.

Порошок смолы перфторсульфоновой кислоты Nafion® с эквивалентной массой 1100 и средним размером частиц - с диаметром 1/16" (1,59 мм) и с длиной от 1/4" до 1/8" (от 6,35 мм до 3,18 мм) - был использован в качестве твердотельного кислотного катализатора на вышеописанной пилотной установке для намеренного получения четырех стандартных торговых марок полимерного продукта АПТМЭ. Концентрация катализатора в полимеризационном реакторе составляла 10% в весовых долях, и время задержки равнялось 60 минутам. Данные, связанные с этими четырьмя циклами, представлены в таблице. Все процентные отношения приведены по весу, если только не указано противное.

Полимер стандартных марок, получаемый в полимеризационном реакторе, имеет молекулярно-массовое распределение, значительно более широкое, чем ГПТМЭ, получаемый по способу, использующему фторсульфоновую кислоту (ФСК). Это происходит потому, что в способе, использующем ФСК имеется стадия

промывания, на которой от полимера отделяются и переводятся в слив кислоты низкомолекулярные олигомеры. Для стандартного способа, использующего АСАН, необходима стадия сужения молекулярной массы для того, чтобы получить ГПТМЭ, синтезированный с использованием АСАН, сопоставимый с обычным ГПТМЭ в промышленности. Стадия сужения проводилась (после метанолиза, переводящего АПТМЭ в ГПТМЭ) при помощи короткого дистиллятора, как это описано в патенте США 5282929 и 5302255, в котором от основного продукта отделялись значительные количества низкомолекулярного полимера. Молекулярная масса дистиллята обычно составляла величину приблизительно 250, и в сущности оставалась постоянной вне зависимости от молекулярной массы основного продукта ГПТМЭ. Процентное количество ГПТМЭ 250, отделяемое при помощи короткого дистиллятора, зависит от молекулярной массы продукта, как детально описано в таблице.

Тепло реакции полимеризации было установлено равным 6000 кал/гр-моль вступившего в реакцию ТГФ (25121 кДж/кг-моль), и это тепло реакции уменьшается для полимера с более высокой молекулярной массой, что предполагает необходимость рассмотрения взаимодействия по концам цепочки (этерификации) в качестве механистической стадии с выделением энергии в наибольшей степени. Вследствие высокой реакционной способности Nafion® предпочтительным было бы использование реактора для проведения реакции в суспензии для данного полимеризационного процесса. В принципе, реактор для проведения реакции в суспензии является чрезвычайно эффективным аппаратом для отвода теплоты реакции при помощи рубашки или змеевика, поэтому в контрольной установке в примерах была использована обычная охлаждающая вода для отвода тепла только через рубашку. Однако вследствие большого значения теплоты реакции перевод этого процесса на коммерческий уровень представляется очень затруднительным. Реактор с рубашкой не имеет никакой возможности для отвода высокой теплоты реакции. Настоящее изобретение решает эту проблему в результате отвода значительной величины теплоты реакции при помощи охлаждения при испарении. Данный способ включает в себя намеренную эксплуатацию реактора в условиях вакуума, когда испаряется ТГФ. Испаряемый ТГФ может затем быть сконденсирован, и его поток может быть направлен обратно в реактор. Таким способом значительная величина теплоты реакции может быть отведена из реактора.

Как уже было упомянуто, давление реактора (вакуум) может быть установлено в результате определения давления пара содержимого реактора при требуемой температуре эксплуатации реактора. Температура изменяется в диапазоне от 20 до 65°C для давлений приблизительно от 175 до 800 мм ртутного столба (от 23,3 до 106,7 кПа) соответственно и предпочтительно между 35 и 55°C для давлений приблизительно от 200 до 550 мм ртутного столба (от 26,7 до 73,3 кПа) соответственно.

Например, в полимеризационном реакторе для уксусного ангидрида, функционирующем при 50°C, давление паров смеси АПТМЭ/ТГФ/уксусный ангидрид/уксусная кислота в реакторе составляет приблизительно 375 мм ртутного столба (50,0 кПа). Таким образом, в результате поддержания давления в реакторе на постоянном уровне приблизительно при 375 мм ртутного столба (50,0 кПа) и установки теплообменника с соответствующими параметрами для конденсации ТГФ/уксусного ангидрида/уксусной кислоты, может косвенным путем поддерживаться постоянная температура реактора 50°C. Связь температура/давления легко определяется специалистами, квалифицированными в соответствующей области, и на нее могут быть наложены физические ограничения, такие как производительность конденсатора по охлаждению. Для коммерческой эксплуатации в больших масштабах предполагается, что охлаждение в результате испарения может быть с успехом применено для удаления теплоты экзотермической реакции с наличием или без такового охлаждения с использованием реактора с рубашкой.

Промышленная применимость
Выгоды и преимущества усовершенствованного способа, соответствующего настоящему изобретению, представляются многочисленными и значительными. Например, усовершенствованный способ, соответствующий настоящему изобретению, для получения сложных диэфиров политетраметиленовых эфиров, включающий в себя полимеризацию тетрагидрофурана, использующий твердый кислотный катализатор и карбоновую кислоту вместе с карбоновым ангидридом в качестве агента, регулирующего молекулярную массу, дает возможность выбора и/или регулирования давления реактора при одновременном отводе тепла реакции в результате функционирования реактора в условиях проведения реакции при испарении растворителя/мономера, что эффективно регулирует температуру реакции. Такой процесс может быть использован при получении высокочистых торговых марок ГПТМЭ, что предотвращает появление проблем, вызванных выделением большой теплоты реакции тогда, когда такой процесс переводится на коммерческий уровень.

Формула изобретения:

1. Способ получения сложных диэфиров политетраметиленовых эфиров путем полимеризации тетрагидрофурана возможно с одним или более сомономерами замещенного тетрагидрофурана или алкиленоксида в реакторе полимеризации с использованием твердого кислотного

катализатора и карбоновой кислоты с ангидридом карбоновой кислоты в качестве агента, регулирующего молекулярную массу, отличающийся тем, что устанавливают пониженное давление в реакторе полимеризации таким образом, что за счет испарения и/или конденсации тетрагидрофурана эффективно регулируют температуру реакции в пределах от 20 до 65 °C, и удаляя из реактора полимеризации при пониженном давлении пары тетрагидрофурана отводят теплоту реакции, связанную с полимеризацией.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что конденсированный тетрагидрофуран возвращают в реактор полимеризации.

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что указанной карбоновой кислотой является уксусная кислота, а указанным ангидридом карбоновой кислоты является уксусный ангидрид.

4. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что указанный реактор полимеризации представляет собой перемешиваемый возвратно-смешиваемый реактор для проведения реакции в суспензии, функционирующий непрерывно в результате одновременного и непрерывного добавления раствора, содержащего тетрагидрофуран, возможно с одним или более сомономерами замещенного тетрагидрофурана или алкиленоксида, карбоновую кислоту и ангидрид карбоновой кислоты в указанный реактор и вывода получаемого раствора сложного диэфира политетраметиленового эфира, где скорость добавления тетрагидрофурана возможно с одним или более сомономерами замещенного тетрагидрофурана или алкиленоксида определяют при помощи скорости получения указанного сложного диэфира политетраметиленового эфира и скорость добавления ангидрида карбоновой кислоты определяют при помощи требуемой величины молекулярной массы указанного сложного диэфира политетраметиленового эфира.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что указанной карбоновой кислотой является уксусная кислота и указанным ангидридом карбоновой кислоты является уксусный ангидрид.

6. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что указанный тетрагидрофуран с возможно одним или более сомономерами замещенного ТГФ или алкиленоксида, карбоновая кислота и ангидрид карбоновой кислоты предварительно смешиваются перед их введением в указанный реактор полимеризации.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что указанной карбоновой кислотой является уксусная кислота, а указанным ангидридом карбоновой кислоты является уксусный ангидрид.

Концентрация в исходной реакционной смеси реактора (весовые %)			(°C)	(%)	Процентное содержание олигомеров с низкой молекулярной массой, для которых необходимо провести дистилляцию для получения требуемого сужения
Торговая марка	ACAN	HOAc	Температура	Степень превращения	
ГПТМЭ-650	7,3	3,0	50	39	20%
ГПТМЭ-1000	4,5	3,0	50	35	7,5%
ГПТМЭ-1800	2,3	3,0	40	33	3,5%
ГПТМЭ-2100	1,7	3,0	40	33	3,0%