



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209248

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 26 06 79
(21) (PV 4403-79)

(40) Zveřejněno 27 02 81

(45) Vydáno 01 05 83

(51) Int. Cl.³
C 08 G 63/16

(75)
Autor vynálezu

VIŠŇAKOV MICHAEL VLADIMIROVIČ,
NOSOVSKIJ JURIJ JEFIMOVICH, BARŠTEJN REMA SAMUJLOVIČ,
SVERDLIK VLADIMIR LVOVIČ, MOSKVA,
ŠČERBAKOV VLADIMIR SERGĚJEVIČ, REUTOV,
BAJUROV VLADIMIR VASILJEVIČ,
GORBUNOVA VĚRA GAVRILOVNA,
AFANASJEVA IRINA NIKOLAJEVNA, MOSKVA a
KALININA VALENTINA SEMENOVNA, ŠČERBINKA (SSSR)

(54) Způsob výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin

Vynález se týká způsobu výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin s molekulovou hmotností 600 až 8000 přeesterifikací dialkylesterů dikarboxylových kyselin glykoly. Reakční produkty slouží hlavně jako změkčovadla pro různé polymery, především pro polyvinylchlorid, nitrát celulosy, kaučuk. Používají se rovněž v kabelových plastech, při výrobě linolea, potrubí na pohonné hmoty odolných proti oleji a benzínu v traktorech a automobilech, těsnění k chladničkám apod.

Je znám způsob výroby polyethylenglykoltereftalátu přeesterifikací dimethyltereftalátu ethylenglykolem při teplotě 150 až 200 °C za tlaku 101 325 Pa až 665 Pa. K urychlení přeesterifikačního procesu se jedna z výchozích látek a to ethylenglykol před přeesterifikací zbaví vody. Odvodnění ethylenglykolu se provádí v samostatném přístroji zahříváním ve vakuu na teplotu 120 až 160 °C za destilace směsi glykol-voda. V průběhu odvodňování se ztrácí 2 až 20 % ethylenglykolu (viz NDR patent č. 73 652).

Známy způsob výroby polyesterů má podstatné nevýhody:

1. Provádění odvodnění jako samostatný stupeň

v samostatném přístroji vede k tomu, že se proces v celku komplikuje, jsou zapotřebí přídatná zařízení a celková doba procesu se prodlužuje o 5 až 10 %.

2. Odvodnění se podrobuje jen jedna z reakčních složek a to glykol, třebaže obchodní dialkylestery kyselin dikarboxylových, jak ukázaly zkoušky, obsahují 0,05 až 0,30 % vody. Kvůli použití nesusušeného diesteru dochází k částečné hydrolyze přeesterifikačního katalyzátoru, zvláště při použití katalyzátoru rozpustného v diesteru (například n-dibutylcindikaprylátu) a k prodloužení procesu o 1,8 až 2 násobek.

3. Během odvodňování se ztrácí 2 až 20 % glykolu oddestilováním jako směs glykol-voda.

Účelem vynálezu je odstranění jmenovaných nevýhod.

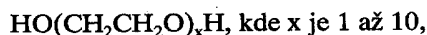
Vynález má za úkol, ve způsobu výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin přeesterifikací dialkylesterů kyselin dikarboxylových glykoly změnit podmínky odvodňování výchozích látek tak, aby se snížily spotřební normy suroviny, proces se v celku zjednodušil a zkrátila se jeho doba.

Tento úkol se řeší tím, že se navrhuje způsob

výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin přeesterifikací dialkylesterů s 1 až 6 atomy uhlíku dikarboxylových kyselin s 2 až 12 atomy uhlíku glykoly obecného vzorce



kde R je atom vodíku, methylová skupina, m je 0 až 2, n je 0 až 2, q je 0 až 8 nebo



v přeesterifikačním reaktoru při teplotě 150 až 250 °C a tlaku 101 325 Pa až 665 Pa za odvodňování destilací výchozí reakční směsi. Podle vynálezu se odvodňování výchozí reakční směsi provádí před přeesterifikací ve stejném reaktoru jako přeesterifikace tím, že se k výchozí reakční směsi přidává složka tvořící s vodou azeotropní směs v množství 3 až 15 %, s výhodou 5 až 10 %, vztaheno na hmotnost výchozí reakční směsi. Potom se azeotropní směs oddestiluje při teplotě 50 až 100 °C a při tlaku 101 325 Pa až 2660 Pa.

Jako složka tvořící s vodou azeotropní směs se použijí alifatické jednomocné alkoholy s 2 až 4 atomy uhlíku.

Pokusně zjištěné množství složky tvořící s vodou azeotropní směs, a to 3 až 15 %, zajišťuje optimální podmínky pro provádění reakce. Použije-li se menší množství než 3 %, tak nejdříve nastává částečné unášení glykolu oddestilovávanou azeotropní směsí a za druhé odvodnění reakčních látek skončí při vyšší teplotě, což vyvolává hydrolyzu přeesterifikačního katalyzátoru. Použití množství přes 15 % zvyšuje spotřebu tepla a chladicího prostředku, snižuje efektivní objem reakčního zařízení tím, že nedává technologický efekt.

Jako složka, která slouží k odvodňování výchozích látek, se mohou používat libovolné sloučeniny, které s vodou tvoří azeotropní směs. Jsou to výhodně alifatické jednomocné alkoholy se 2 až 4 atomy uhlíku, které odpovídají výchozím diesterům. Azeotropní směs oddestilovatelná z reakčních látek během odvodňování a vedlejší reakční produkt unášený v průběhu syntesy, alifatický jednomocný alkohol náležející k odpovídajícímu výchozímu diesteru, se v tomto případě mohou přivádět do téhož zařízení a znovu používat bez dodatečného čištění.

Způsob výroby polyesterů podle vynálezu má tyto výhody:

1. Provádění odvodnění a přeesterifikace v toméž reaktoru umožňuje zjednodušení přístrojového vybavení procesu, reakční doba se zkracuje o 5 až 10 %, snižuje se potřeba energie, poněvadž odvodňování probíhá během naběhového času reaktoru, tj. během roztápnění reaktoru.

2. Zabráňuje se hydrolyze katalyzátoru, tím neklesá jeho aktivita, což dovoluje rovněž 1,8 až 2násobné zkrácení doby procesu.

3. Během odvodňování nedochází k destilaci

směsi glykol-voda, čímž se mohou spotřební normy glykolu snížit o 2 až 20 %.

4. Použití alifatického jednomocného alkoholu, který náleží k výchozímu dialkylesteru kyseliny dikarboxylové, jako složky tvořící s vodou azeotropní směs umožňuje snížení spotřební normy alkoholu o 2 až 4 % tím, že odpadá čištění alkoholu.

Zařízení k provádění způsobu podle vynálezu sestává z periodicky nebo kontinuálně pracujícího reaktoru a dělicího systému par proudících z reaktoru. Jako reaktor může sloužit libovolný esterifikační přístroj jako kotel, vícedílný přístroj, kaskáda z reaktorů. Dělicí systém může být proveden například jako rektifikační kolona (výplňová kolona nebo patrová kolona) ve spojení s reaktorem.

K výrobě polyesteru se do reaktoru dá dialkylester kyseliny dikarboxylové, glykol, přeesterifikační katalyzátor a složka tvořící s vodou azeotropní směs. Potom se reakční látky při tlaku 101 325 Pa až 26 500 Pa zahřejí na teplotu 150 až 250 °C. Během zahřívání se reakční látky destilací vody a složky tvořící s vodou azeotropní směs odvodňují. Odvodnění se skončí při teplotě nepřesahující 100 °C. Když teplota reakční směsi dosáhne 150 až 250 °C zahřívání se ukončí a provede se přeesterifikace při udané teplotě za tlaku 101 325 Pa až 665 Pa zbytkového tlaku.

Směs par glykolu a alifatického jednomocného alkoholu vznikající v průběhu přeesterifikace se v rektifikační koloně dělí v glykol a alkohol. Z kolonového kotle se glykol vede kontinuálně zpět do procesu. Páry alkoholu se kondensují v chladicím kondenzátoru, část kondenzátu přichází ke zkrápění kolony, zatímco zbývající alkohol se z procesu odebírá.

Jako výchozí dialkylestery dikarboxylových kyselin se při způsobu podle vynálezu mohou používat různé estery alifatických a aromatických kyselin, jako kyseliny ftalové, adipové, sebakové a alifatické jednomocné alkoholy, jako methylalkohol a butylalkohol.

Jako glykoly mohou přicházet v úvahu například ethylenglykol, diethylenglykol a 1,2-propylen-glykol.

Jako katalyzátory slouží libovolné přeesterifikační katalyzátory, například tetrabutoxytitan, octan zinečnatý, n-dibutylcindikaprylát, aktivní uhlí, směs octanu zinečnatého a aktivního uhlí, směs n-dibutylcindikaprylátu a aktivního uhlí.

Jako složky tvořící s vodou azeotropní směs se mohou používat například alifatické jednomocné alkoholy se 2 až 4 atomy uhlíku, benzen, toluen, 1,4-dioxan.

K lepšímu porozumění vynálezu se dále uvádějí příklady jeho konkrétního provedení.

Příklad 1

V periodicky pracujícím zařízení, obsahujícím kotlík obsahu 10 litrů s míchadlem, vyhřívací a chladicí plášť a výplňovou kolonu se přeesterifikací dibutyladipátu diethylenglykolem v přítom-

nosti katalyticky působícího systému n-dibutylcín-dikaprylát-aktivní uhlí získá polydiethylenglykoladipát. Jako složka tvořící s vodou azeotropní směs slouží n-butylalkohol.

Do reaktoru se dá 5800 g dibutyladipátu, 2400 g diethylenglykolu, 1230 g (15 %, vztaženo na hmotnost výchozích reakčních látek) n-butylalkoholu, 5,15 g n-dibutylcín-dikaprylátu a 145 g aktivního uhlí. Potom se tlak v systému sníží na 532 Pa a reakční směs se začne zahřívát na 250 °C. Odvodňování reakční směsi probíhá během zahřívání. Směs par n-butylalkoholu a vody vznikající během odvodňování se z procesu odvádí. Když teplota reakční směsi dosáhne 95 °C, destilace směsi glykol-voda se ukončí. Diethylenglykol nebyl v destilátu dokázán.

Po dosažení reakční teploty 250 °C se tlak sníží na 3325 Pa a za daných podmínek se provede přeesterifikace. Reakce se ukončí po 270 min zahřívání reakční směsi, když se dosáhne hydroxylového čísla reakční směsi 0,3 %.

Pro srovnání se v popsaném zařízení provede stejná syntéza známou technologií. Nejdříve se v samostatném přístroji provede odvodnění diethylenglykolu. K tomu se do jmenovaného přístroje vnese 2560 g diethylenglykolu a odvodňuje se destilací směsi glykol-voda při 150 °C a tlaku 1330 Pa. Se směsí glykol-voda se oddestiluje 160 g diethylenglykolu (6,25 %, vztaženo na hmotnost výchozí směsi). Proces trvá 60 min. Po ukončení odvodňování diethylenglykolu se tento převede do přeesterifikačního reaktoru. Do téhož reaktoru se vnese 5800 g dibutyladipátu, 5,15 g n-dibutylcín-dikaprylátu a 145 g aktivního uhlí a při 250 °C a tlaku 3325 Pa se provede reakce. Doba, za kterou hydroxylové číslo reakční směsi dosáhlo 0,3 %, byla 300 min a celková doba procesu 480 min.

Ke srovnání polyesterů získaných způsobem podle vynálezu a způsobem známým se během obou pracovních postupů odebírají vzorky a provádí se jejich kvalitativní analýza. Výsledkem jsou shrnuty v tabulce.

Tabulka

Hodnoty kvality	Způsob podle vynálezu	Známy způsob
Color index podle stupnice		
Fe-Cu-Co	č. 3	č. 4
Hydroxylové číslo, %	0,3	0,3
Viskozita při 25 °C, mPa . s	30 000	26 500
Molekulová hmotnost	8 000	7 600
Číslo kyselosti, mg KOH/g	2,5	3,2

Příklad 2

V zařízení popsaném v příkladu 1 se získá polyethylenglykolftalát přeesterifikací dimethylftalátu ethylenglykolem v přítomnosti tetrabutoxytitanu jako katalyzátoru. Jako složka tvořící s vo-

dou azeotropní směs se použije 1,4-dioxan.

Do reaktoru se vnese 6200 g dimethylftalátu, 2300 g ethylenglykolu, 8,05 g tetrabutoxytitanu a 850 g 1,4-dioxanu (10 %, vztaženo na hmotnost výchozí reakční směsi). Po ukončení plnění se v systému sníží tlak na 2660 Pa a reakční směs se začne zahřívát na 150 °C. Destilace azeotropní směsi voda-1,4-dioxan se ukončí při 30 °C. Ethylenglykol nebyl v destilátu prokázán.

Po dosažení teploty v reaktoru 150 °C se sníží tlak na 1330 Pa a provede se přeesterifikace za udaných podmínek. Reakce se skončí po 360 min zahřívání reakční směsi, když hydroxylové číslo reakční směsi dosáhne 0,3 %.

Získá se polyester s následujícími hodnotami: c. i. podle stupnice Fe-Cu-Co č. 3, molekulová hmotnost 1000, viskozita při 25 °C 250 mPa . s, číslo kyselosti 1,5 mg KOH/g.

Příklad 3

V zařízení popsaném v příkladu 1 se získá polyethylenglykoladipát přeesterifikací dibutyladipátu diethylenglykolem v přítomnosti katalyticky působícího systému octan zinečnatý-aktivní uhlí. Jako složka tvořící s vodou azeotropní směs se použije benzen.

Do reaktoru se vnese 5800 g dibutyladipátu, 1980 g diethylenglykolu, 21 g octanu zinečnatého, 42 g aktivního uhlí a 390 g benzenu (5 %, vztaženo na hmotnost výchozí reakční směsi). Po ukončení plnění se tlak v systému sníží na 66 500 Pa a reakční směs se začne zahřívát na 190 °C. Destilace azeotropní směsi benzen-voda se skončí při 70 °C, diethylenglykol nebyl v destilátu prokázán.

Po dosažení reakční teploty 190 °C se tlak sníží na 665 Pa a za udaných podmínek se provede přeesterifikace. Proces se dokončí po 210 min zahřívání reakční směsi, kdy hydroxylové číslo reakční směsi dosáhne 0,3 %.

Získá se polyester s následujícími hodnotami: c. i. podle stupnice Fe-Cu-Co č. 2, molekulová hmotnost 1500, viskozita při 25 °C 350 mPa . s, číslo kyselosti 2 mg KOH/g.

Příklad 4

V zařízení popsaném v příkladu 1 se získá polypropylenglykolsebakát přeesterifikací dibutylsebakátu 1,2-propylenglykolem v přítomnosti octanu zinečnatého jako katalyzátoru. Jako složka tvořící s vodou azeotropní směs slouží n-butylalkohol.

Do reaktoru se vnese 6200 g dibutylsebakátu, 1150 g 1,2-propylenglykolu, 19,5 g octanu zinečnatého 220 g n-butylalkoholu (3 %, vztaženo na hmotnost výchozí reakční směsi). Po ukončení plnění se začne reakční směs za atmosférického tlaku (101 325 Pa) zahřívát. Destilace směsi vody s n-butylalkoholem se ukončí při teplotě 100 °C. 1,2-Propylenglykol nebyl v destilátu prokázán.

Po dosažení teploty v reaktoru 200 °C se zahřívání reakční směsi ukončí a při udané teplotě

a atmosférickém tlaku se provede přeesterifikace. Proces se ukončí po 370 min zahřívání reakční směsi, kdy hydroxylové číslo dosáhne 0,35 %.

Získá se polyester s následujícími hodnotami: c. i. podle stupnice Fe-Cu-Co č. 3, molekulová hmotnost 600, viskozita při 25 °C 150 mPa . s, číslo kyselosti 2,5 mg KOH/g.

Příklad 5

V zařízení popsaném v příkladu 1 se získá polypropylenglykoladipát přeesterifikací dibutyladipátu 1,2-propylenglykolem v přítomnosti katalyticky působícího systému n-dibutylcindikaprylát-aktivní uhlí. Jako složka tvořící s vodou azeotropní směs slouží toluen.

Do reaktoru se vnese 6000 g dibutyladipátu,

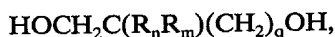
1520 g 1,2-propylenglykolu, 5,5 g n-dibutylcindikaprylátu, 155 g aktivního uhlí a 540 g toluenu (7 %, vztaženo na hmotnost výchozí reakční směsi). Po ukončeném plnění se sníží tlak na 79 800 Pa a reakční směs se začne zahřívát na 210 °C. Destilace směsi toluen-voda se dokončí při 82 °C. 1,2-Propylenglykol nebyl v destilátu prokázán.

Po dosažení reakční teploty 210 °C se tlak sníží na 3325 Pa a za udaných podmínek se provede přeesterifikace. Reakce se ukončí po 320 min zahřívání reakční směsi, když hydroxylové číslo dosáhne 0,31 %.

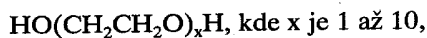
Získá se polyester s následujícími hodnotami: c. i. podle stupnice Fe-Cu-Co č. 3, molekulová hmotnost 2550, viskozita při 25 °C 1200 mPa . s, číslo kyselosti 1,8 mg KOH/g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin přeesterifikací dialkylesterů s 1 až 6 atomy uhlíku dikarboxylových kyselin s 2 až 12 atomy uhlíku glykoly obecného vzorce



kde R je atom vodíku, methylová skupina, m je 0 až 2, n je 0 až 2, q je 0 až 8 nebo



v přeesterifikačním reaktoru při teplotě 150 až 250 °C a tlaku 101 325 Pa až 665 Pa za odvodňo-

vání destilací výchozí reakční směsi, vyznačený tím, že se odvodňování výchozí reakční směsi provádí před přeesterifikací v tomtéž reaktoru, přičemž se k výchozí reakční směsi přidává složka tvořící s vodou azeotropní směs v množství 3 až 15 %, s výhodou 5 až 10 %, vztaženo na hmotnost výchozí reakční směsi a potom se azeotropní směs při teplotě 50 až 100 °C a při tlaku 101 325 Pa až 2660 Pa oddestiluje.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako složka tvořící s vodou azeotropní směs použijí alifatické jednomocné alkoholy s 2 až 4 atomy uhlíku.