



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004128447/04, 24.02.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.02.2003

(30) Конвенционный приоритет:
27.02.2002 (пп.1-13) US 10/083,944

(43) Дата публикации заявки: 27.02.2006

(45) Опубликовано: 20.04.2007 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: JP 50142537 A, 17.11.1975. WO 9932526
A, 01.07.1999. US 4754064 A, 28.06.1988. SU
308028 A1, 01.07.1971.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
27.09.2004

(86) Заявка РСТ:
US 03/05746 (24.02.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 03/072630 (04.09.2003)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

САМНЕР Чарльз Эдван Мл. (US),
ГУСТАФСОН Брюс ЛеРой (US),
ЛИН Роберт (US)

(73) Патентообладатель(и):

ИСТМАН КЕМИКАЛ КОМПАНИ (US)

(54) ГИДРИРОВАНИЕ ОЛИГОМЕРОВ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКИ
ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения
сложных полиэфиров. Предложен способ
гидрирования олигомера сложного полиэфира,
содержащего остатки терефталевой кислоты, где
остатки терефталевой кислоты превращаются в
остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты.
Также предложен способ получения сложных
полиэфиров, содержащих остатки 1,4-
циклогександикарбоновой кислоты, путем вначале
гидрирования олигомера сложного полиэфира,

содержащего остатки терефталевой кислоты, а
затем взаимодействие полученного олигомера с
одним или несколькими образующими сложный
полиэфир реагентами с получением более
высокомолекулярного сложного полиэфира. Другим
вариантом является способ гидрирования
олигомера сложного полиэфира, содержащего
остатки изофталевой кислоты, где остатки
изофталевой кислоты превращаются в остатки 1,3-
циклогександикарбоновой кислоты. 6 н. и 7 з.п. ф-
лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08G 63/199 (2006.01)*C08G 63/91* (2006.01)*C07C 61/09* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004128447/04, 24.02.2003**(24) Effective date for property rights: **24.02.2003**(30) Priority:
27.02.2002 (cl.1-13) US 10/083,944(43) Application published: **27.02.2006**(45) Date of publication: **20.04.2007 Bull. 11**(85) Commencement of national phase: **27.09.2004**(86) PCT application:
US 03/05746 (24.02.2003)(87) PCT publication:
WO 03/072630 (04.09.2003)

Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517**

(72) Inventor(s):

**SAMNER Charl'z Ehdvan Ml. (US),
GUSTAFSON Brjus LeRoj (US),
LIN Robert (US)**

(73) Proprietor(s):

ISTMAN KEMIKAL KOMPANI (US)

(54) **HYDROGENATION OF POLYESTER OLIGOMERS CONTAINING TEREPHTHALIC AND ISOPHTHALIC ACID RESIDUES**

(57) Abstract:

FIELD: polymer production.

SUBSTANCE: invention provides a method for hydrogenation of polyester oligomers containing terephthalic and isophthalic acid residues, which are thereby converted into 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid residues. Also proposed is a method for preparing polyesters containing 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid residues by hydrogenating first polyester

oligomer containing terephthalic acid residues followed by reacting thus obtained oligomer with one or several polyester-forming reagents to form higher molecular weight polyester. Another embodiment of invention involves hydrogenation of polyester oligomers containing isophthalic acid residues, which residues are converted into 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid residues.

EFFECT: expanded synthetic possibilities.

13 cl, 1 tbl, 15 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Данное изобретение относится к способу гидрирования олигомера сложного полиэфира, содержащего остатки терефталевой кислоты, где остатки терефталевой кислоты превращаются в остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты. Данное изобретение также

5 относится к способу получения сложных полиэфиров, содержащих остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты, путем вначале гидрирования олигомера сложного полиэфира, содержащего остатки терефталевой кислоты, и затем проведения взаимодействия полученного олигомера с одним или несколькими образующими сложный

10 полиэфир реагентами с получением более высокомолекулярного сложного полиэфира.

ИЗВЕСТНЫЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Сложные сополиэфиры, содержащие остатки терефталевой кислоты и этиленгликоля и остатки одной или нескольких насыщенных двухосновных карбоновых кислот, образуют растущий рынок сложных полиэфиров специального назначения. Введение в структуру полиэтилентерефталата (ПЭТФ) насыщенного сомономера, такого как 1,4-

15 циклогександикарбоновая кислота (CHDA), может придать полученному сложному полиэфиру желательные свойства, например, меньшие скорости кристаллизации. Сложные сополиэфиры обычно получают путем взаимодействия очищенной двухосновной карбоновой кислотой, такой как CHDA, с диолами в условиях полимеризации. Сложные сополиэфиры, полученные из CHDA или ее сложного диэфира, значительно более дороги,

20 что обуславливается стоимостью мономера CHDA. Например, 1,4-CHDA в коммерческих масштабах обычно получают из терефталевой кислоты (TPA) путем катализируемого рутением гидрирования двунатриевой соли TPA с последующей нейтрализацией и отделением полученной CHDA от водных натриевых солей. Настоящее изобретение относится к способу получения сложных сополиэфиров, содержащих остатки CHDA, путем

25 гидрирования олигомеров сложных полиэфиров, содержащих остатки TPA.

Способы гидрирования содержащих терефталевую кислоту сложных эфиров, полученных из поли(этилентерефталата), известны. Патент США 3501420 описывает деполимеризацию отходов из поли(этилентерефталата) в спирте с получением раствора сложных эфиров терефталевой кислоты. Полученный раствор подвергают гидрированию с

30 удалением окрашивающих веществ. В данном способе поли(этилентерефталат) перед вводом в контакт с водородом превращают в преимущественно мономерные сложные эфиры. Обесцвеченный раствор сложных эфиров TPA можно использовать для получения высококачественного поли(этилентерефталата).

Патент США 3487100 описывает возможность обесцвечивания бис-

35 гидроксипропилтерефталата (BHET), полученного из неочищенной TPA и этиленгликоля, путем обработки водородом в присутствии катализатора гидрирования. BHET растворяют в воде и фильтруют для удаления олигомерных соединений (которые нерастворимы в воде). Отфильтрованный раствор обрабатывают водородом в температурном диапазоне 50-100°C. Несмотря на то, что обработка гидрированием приводит к уменьшению содержания

40 флуореноновых примесей, BHET должен находиться в растворе, а продукт должен выкристаллизовываться из раствора перед последующим использованием. Еще один недостаток заключается в том, что олигомеры сложных полиэфиров по данному способу перерабатывать нельзя. Японский документ Kokaі JP 50-142537 описывает способ получения циклогександиметанола (CHDM) путем деполимеризации и гидрирования

45 отходов из поли(этилентерефталата). В данном способе отходы из ПЭТФ подвергают деполимеризации при 7-кратном избытке этиленгликоля в присутствии водорода и катализатора гидрирования с превращением поли(этилентерефталата) в раствор сложных эфиров этиленгликоля и циклогександикарбоновой кислоты. Продукт данной стадии отделяют от катализатора и еще раз подвергают обработке водородом при высоком

50 давлении в присутствии второго катализатора гидрирования. Цель второй стадии заключается в превращении сложных эфиров циклогександикарбоновой кислоты в раствор CHDM.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Заявители разработали способ, по которому олигомер сложного полиэфира, то есть низкомолекулярный сложный полиэфир, содержащий остатки ТРА и одного или нескольких диолов, можно при определенных условиях подвергнуть гидрированию с превращением, по меньшей мере, 1 мольного процента остатков ТРА в остатки CHDA. В соответствии с этим, один вариант настоящего изобретения представляет собой способ, где олигомер сложного полиэфира, содержащий остатки терефталевой кислоты, контактируют с водородом в присутствии нанесенного на носитель или суспендированного катализатора гидрирования при давлении водорода, по меньшей мере, равном приблизительно 60 бар избыточного давления (бар; приблизительно 870 фунтов на квадратный дюйм избыточного давления - фунт/дюйм²(и)), и при температуре, находящейся в диапазоне приблизительно от 180 до 280°C, где, по меньшей мере, 1 мольный процент остатков терефталевой кислоты превращают в остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты. Второй вариант реализации настоящего изобретения представляет собой способ, включающий стадии:

1) контактирования олигомера сложного полиэфира, содержащего остатки терефталевой кислоты, с водородом в присутствии нанесенного на носитель или суспендированного катализатора гидрирования при давлении водорода, по меньшей мере, равном приблизительно 60 бари, и при температуре, находящейся в диапазоне приблизительно от 180 до 280°C, с превращением, по меньшей мере, 1 мольного процента остатков терефталевой кислоты в остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты; и

2) взаимодействия олигомерного продукта стадии (1) с одним или несколькими образующими сложный полиэфир реагентами в присутствии катализатора полимеризации и в условиях прохождения полимеризации под давлением и температуре с получением сложного полиэфира, содержащего остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты.

Настоящее изобретение относится к экономичному способу получения сложных сополиэфиров, содержащих остатки ТРА и CHDA. Полученный олигомер, образованный из сомономеров, можно полимеризовать обычным образом с получением сложных сополиэфиров насыщенных и ненасыщенных мономеров. Сложные полиэфиры, которые можно получить в соответствии с настоящим изобретением, находят себе разнообразное применение в различных областях, таких как клеи, упаковочные материалы для пищевых продуктов и композиции для нанесения покрытий.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Олигомер, использованный в изобретении, обычно получают путем этерификации терефталевой кислоты или ее сложного диэфира, такого как диметилтерефталат, с одним или несколькими диолами, таких как этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,3-бутандиол, 1,4-циклогександиметанол и тому подобное. Продукт реакции этерификации представляет собой смесь олигомеров, характеризующихся степенью полимеризации (DP), находящейся в диапазоне приблизительно от 2 до 20. Олигомер предпочтительно характеризуется величиной DP, находящейся в диапазоне приблизительно от 2 до 10, наиболее предпочтительно приблизительно от 3 до 5, где DP определяют как среднечисленную молекулярную массу олигомера, поделенную на молекулярную массу повторяющегося звена. Олигомеры, которые можно использовать в настоящем изобретении, также можно охарактеризовать общей формулой:



где Диол представляет собой двухвалентный остаток компонента, образованного диолом или гликолем, такого как этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,2- и 1,3-пропандиол, 2-метил-1,3-пропандиол, 2,2-диметил-1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,4-циклогександиметанол и тому подобное, ТРА представляет собой двухвалентный остаток терефталевой кислоты, x равен 0 или 1, а среднее значение y находится в диапазоне приблизительно от 2 до 20. Олигомерное исходное сырье в новом способе заявителей нерастворимо в воде, и, таким образом, оно отличается от BHET, который подвергают гидрированию в соответствии с описанием в патенте США 3487100.

Олигомер можно получить при использовании неочищенной терефталевой кислоты, очищенной терефталевой кислоты или образующего сложный полиэфир производного,

такого как диметилтерефталат. Неочищенная терефталевая кислота (СТА), полученная путем автоокисления пара-кислота, обычно содержит 4-карбоксибензальдегид (СВА) в качестве основной примеси и меньшее, но значительное количество окрашенных примесей. Окрашенные примеси идентифицируют как смесь главным образом изомеров дикарбоксифлуоренона (с меньшими количествами моно- и три-карбоксифлуоренонов) и дикарбоксибензила. Данные интенсивно окрашенные производные карбоксифлуоренона можно подвергнуть гидрированию до получения бесцветных производных карбоксифлуорена. В малых концентрациях были идентифицированы другие соединения, такие как дикарбоксибензофенон и дикарбоксибифенил. Несмотря на то, что при получении олигомеров, используемых в качестве исходного сырья для способа настоящего изобретения, по существу возможно использование любой марки СТА, использованная СТА обычно содержит менее приблизительно 4000 ч/млн СВА, предпочтительно менее 700 ч/млн СВА, а наиболее предпочтительно от приблизительно 50 до 250 ч/млн СВА.

СТА обычно вводят в реакцию, по меньшей мере, с одним диолом при температуре в диапазоне от приблизительно 200 до приблизительно 280°C с получением олигомера, который можно гидрировать в соответствии с настоящим изобретением. Подходящие для этерификации давления включают следующее, но не ограничиваются только им: давления вплоть до приблизительно 27,6 бари (400 фунт/дюйм²(и)), а предпочтительно вплоть до приблизительно 13,8 бари (200 фунт/дюйм²(и)). Реакция может протекать в условиях кислотного самокатализа, или ее можно катализировать, используя подходящий катализатор этерификации, такой как титан или же органические или неорганические кислоты. Смесь олигомеров обычно получают непрерывно в последовательности из одного или нескольких реакторов. В коммерческом способе зачастую используют два реактора. В альтернативном варианте смесь мономеров и олигомеров можно получить в одном или нескольких реакторах периодического действия. Подходящие для этерификации реакторы на современном уровне техники известны, и нет необходимости их описывать здесь. В общем случае этерификацию проводят в течение периода времени продолжительностью от приблизительно 1 до приблизительно 4 ч. Необходимо понимать, что в общем случае чем меньше будет температура реакции, тем больше будет продолжительность времени реакции. Олигомер, полученный из СТА, обычно характеризуется величиной b^* , по меньшей мере, равной 3, обычно находящейся в диапазоне приблизительно от 4 до 7, согласно определению путем проведения измерения для цвета b^* по цветовой шкале L, a, b с использованием цветового теста ASTM на спектрометре Hunter Ultra Scan 8000.

Способ изобретения заявителей можно реализовать путем введения расплава олигомера, содержащего терефталевую кислоту, в контакт с водородом в присутствии нанесенного на носитель или суспендированного катализатора при температуре, находящейся в диапазоне приблизительно от 180 до 280°C (в зависимости от содержания этиленгликоля), и при давлении водорода, по меньшей мере, приблизительно равного 60 бари. Предпочтительные условия включают температуры, находящиеся в диапазоне приблизительно от 240 до 270°C, в некоторых вариантах реализации более предпочтительно приблизительно от 250 до 260°C, и давления водорода, находящиеся в диапазоне приблизительно от 70 до 170 бари (приблизительно от 1016 до 2467 фунт/дюйм²(и)), более предпочтительно приблизительно от 100 до 140 бари (приблизительно от 1450 до 2031 фунт/дюйм²(и)). Подходящие продолжительности времени гидрирования включают величины вплоть до приблизительно трех часов. Необходимо понимать, что продолжительности времени гидрирования будут варьироваться в зависимости от количества и активности выбранного катализатора, а также от парциального давления водорода и режима работы. Способ гидрирования можно осуществить в периодическом, полунепрерывном или непрерывном режиме работы с использованием суспензии или неподвижного слоя катализатора. Способ предпочтительно осуществляют в непрерывном режиме работы с использованием реактора с орошаемым слоем катализатора, где расплав олигомера при повышенных температуре и давлении

перетекает по поверхности и сквозь толщу одного или нескольких слоев нанесенного на носитель катализатора гидрирования. Гидрирование можно проводить в присутствии разбавителя, такого как диол, например, этиленгликоль, используемого при получении олигомера. Количество использованного разбавителя может находиться в диапазоне

5 приблизительно от 5 до 50 массовых процентов в расчете на массу олигомера.

Примеры катализаторов гидрирования, которые можно использовать в новом способе заявителей, включают металлы платиновой группы, такие как рутений, родий, палладий, платина и осмий. Также можно использовать и никель. Подходящие катализаторы коммерчески доступны в компаниях Englehard и Sud Chemie. Предпочтительные

10 катализаторы гидрирования включают палладиевый, платиновый и никелевый катализаторы, в особенности нанесенные на носитель катализаторы, содержащие приблизительно от 0,1 до 10 массовых процентов палладия или платины на материале носителя катализатора. Подходящие материалы носителя катализатора включают следующее, но не ограничиваются только им: ZrO_2 , углерод, диоксид кремния, оксид

15 алюминия, цеолиты, TiO_2 и их смеси, при этом предпочтителен углерод. Олигомер, который подвергают гидрированию в соответствии с настоящим изобретением, характеризуются величинами b^* , меньшими приблизительно 3, предпочтительно меньшими приблизительно 2, и он содержит менее 250 ч/млн СВА. Способ настоящего изобретения приводит к превращению, по меньшей мере, 1 мольного процента, более часто от

20 приблизительно 10 до 50 мольных процентов остатков терефталевой кислоты, присутствующих в олигомерной смеси, в остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты.

Подвергнутую гидрированию смесь олигомеров можно полимеризовать по обычно используемым способам с получением сложного полиэфира. Состав и свойства конечного сложного полиэфира могут варьироваться как результат проведения реакции или

25 полимеризации подвергнутой гидрированию смеси олигомеров с другими сополимеризуемыми соединениями или веществами, такими как, например, олигомер сложного полиэфира, который не был подвергнут гидрированию или был подвергнут гидрированию в других условиях с получением олигомерного продукта, содержащего больше или меньше остатков 1,4-циклогександикарбоновой кислоты. Подвергнутую

30 гидрированию смесь олигомеров также можно ввести в реакцию с двухосновными карбоновыми кислотами и/или диолами, отличными от тех, из которых был получен олигомер.

Полимеризацию или поликонденсацию проводят в обычно используемых реакторах, которые известны на современном уровне техники, в непрерывном или периодическом

35 режимах работы. Подходящие катализаторы поликонденсации включают соединения титана, галлия, германия, олова, сурьмы, алюминия, висмута, кремния, циркония, предпочтительны соединения сурьмы, германия, титана или их смеси. Количество вводимого катализатора находится в диапазоне от приблизительно 5 до приблизительно 400 ч/млн, а предпочтительно от приблизительно 20 до приблизительно 300 ч/млн в

40 случае использования германия или сурьмы. Смесь олигомеров претерпевает поликонденсацию в фазе расплава с получением полимера-прекурсора, степень полимеризации которого находится в диапазоне от приблизительно 20 до приблизительно 120. Сложный полиэфир-прекурсор получают в последовательности из одного или нескольких реакторов, функционирующих при повышенных температурах. Для облегчения

45 удаления избыточных гликолей, воды, спиртов и других продуктов реакции реакторы поликонденсации эксплуатируют под вакуумом или продувают инертным газом. Инертным газом является любой газ, который не вызывает прохождения нежелательных реакций или появления нежелательных характеристик продукта. Подходящие газы включают следующее, но не ограничиваются только им: CO_2 , аргон, гелий и азот.

50 Сложный полиэфир-продукт реакции поликонденсации зачастую гранулируют для облегчения работы с ним. В случае кристаллизуемых сложных полиэфиров сложный полиэфир после этого кристаллизуют и дополнительно полимеризуют в твердой фазе, используя оборудование и условия, которые на современном уровне техники известны.

Однако кристаллизуемые сложные полиэфиры настоящего изобретения также можно и непосредственно подавать в оборудование для формования без гранулирования или перевода в твердое состояние, используя способы, такие как те, что описываются в патентах США 5597891 и 5648032, но не ограничиваясь только ими.

5 Способ гидрирования по настоящему изобретению обычно проводят для олигомера, который образуется в процессе получения высокомолекулярных сложных полиэфиров. Однако может оказаться возможным и использование настоящего изобретения в других
10 точках процесса производства сложного полиэфира, пока подаваемый материал, подлежащий гидрированию, будет находиться в жидком состоянии, позволяющем проводить перекачку насосом через выбранный реактор гидрирования и вводить в контакт с катализатором с прохождением желательной реакции. Например, подаваемым на гидрирование сырьем может быть также и форполимер. Стадию гидрирования можно
15 проводить уже в первом реакторе для получения олигомера, когда используют гранулированный катализатор гидрирования, и уже между первым и вторым реакторами для получения олигомера при использовании реактора с неподвижным и/или орошаемым
20 слоем катализатора. Стадию гидрирования может оказаться возможным провести между этерификацией и поликонденсацией, после поликонденсации или в любой промежуточной точке. В вариантах реализации, в которых выбранный катализатор поликонденсации вступает в реакцию с катализатором гидрирования, может оказаться предпочтительным проведение гидрирования до введения катализатора поликонденсации.

Сложные полиэфиры, полученные из олигомеров, подвергнутых гидрированию в соответствии с настоящим изобретением, включают гомополимеры и сополимеры сложных полиэфиров, которые пригодны для широкого применения, включая упаковочный материал, пленку, лист, покрытия, клеи, формованные изделия и тому подобное. Упаковочный
25 материал для пищевых продуктов представляет собой особо предпочтительный вариант использования для некоторых сложных полиэфиров настоящего изобретения. Сложные полиэфиры содержат компонент, образованный остатками двухосновной карбоновой кислоты, содержащий остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты и необязательно остатки одной или нескольких других двухосновных карбоновых кислот, таких как
30 терефталевая кислота и/или изофталевая кислота, предпочтительно от приблизительно 1 до 50 мольных процентов остатков 1,4-циклогександикарбоновой кислоты, а более предпочтительно приблизительно от 2 до 10 мольных процентов остатков 1,4-циклогександикарбоновой кислоты, и компонент, образованный остатками диолов, содержащий остатки, по меньшей мере, одного диола, такие как двухвалентные остатки
35 этиленгликоля, 1,4-циклогександиметанола, диэтиленгликоля, бутандиола и их смесей. Сложные полиэфиры могут дополнительно содержать остатки сомономеров в количествах вплоть до приблизительно 50 мольных процентов одной или нескольких различных двухосновных карбоновых кислот и/или вплоть до приблизительно 50 мольных процентов
40 одного или нескольких диолов в расчете на 100 мольных процентов двухосновной карбоновой кислоты и на 100% (моль.) диола. В определенных вариантах реализации может оказаться предпочтительным модифицирование сомономеров в компоненте, образованном двухосновной карбоновой кислотой, компоненте, образованном гликолем, или в каждом из них индивидуально на величину вплоть до приблизительно 25 мольных
45 процентов или вплоть до приблизительно 15 мольных процентов. Говоря более конкретно, подходящие сомомеры, являющиеся двухосновными карбоновыми кислотами, включают ароматические двухосновные карбоновые кислоты, предпочтительно содержащие от 12 до 14 атомов углерода, или алифатические двухосновные карбоновые кислоты, предпочтительно содержащие от 4 до 12 атомов углерода. Примеры сомономеров, являющихся двухосновными карбоновыми кислотами, включают фталевую кислоту,
50 изофталевую кислоту, нафталин-2,6-дикарбоновую кислоту, циклогександиуксусную кислоту, дифенил-4,4'-дикарбоновую кислоту, дифенил-3,4'-дикарбоновую кислоту, янтарную кислоту, глутаровую кислоту, адипиновую кислоту, азелаиновую кислоту, себациновую кислоту, их смеси и тому подобное.

Подходящие сомомеры, являющиеся диолами, включают циклоалифатические диолы, предпочтительно содержащие от 6 до 20 атомов углерода, или алифатические диолы, предпочтительно содержащие от 3 до 20 атомов углерода. Примеры таких диолов включают триэтиленгликоль, пропан-1,3-диол, бутан-1,4-диол, пентан-1,5-диол, гексан-1,6-диол, неопентилгликоль, 3-метилпентан-2,4-диол, 2-метил-1,4-пентандиол, 2,2,4-триметилпентандиол-(1,3), 2-этилгексан-1,3-диол, 2,2-диэтилпропандиол-(1,3), гександиол-(1,3), 1,4-ди(гидроксиэтокси)бензол, 2,2-бис(4-гидроксициклогексил)пропан, 2,4-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметилциклобутан, 2,2,4,4-тетраметилциклобутандиол, 2,2-бис(3-гидроксиэтоксифенил)пропан, 2,2-бис(4-гидроксипропоксифенил)пропан, изосорбид, гидрохинон, их смеси и тому подобное. Сложные полиэфиры можно получать из двух или более упомянутых выше диолов.

Сложные полиэфиры настоящего изобретения также могут содержать и небольшие количества трифункциональных или тетрафункциональных сомомеров, таких как тримеллитовый ангидрид, триметилпропан, пиромеллитовый диангидрид, пентаэритрит и другие, образующие сложный полиэфир, поликислоты или полиолы, в общем случае известные на современном уровне техники. Кроме того, хотя это и не требуется, при желании возможно использование и добавок, обычно используемых в сложных полиэфирах. Такие добавки включают следующее, но не ограничиваются только им: красители, тонеры, пигменты, технический углерод, стекловолокна, наполнители, модифицирующие добавки, увеличивающие ударную прочность, антиоксиданты, стабилизаторы, антипирены, добавки, способствующие повторному нагреванию, соединения, уменьшающие содержание ацетальдегида, соединения, акцептирующие кислород, добавки, улучшающие непроницаемость, такие как частицы в форме пластинок, и тому подобное. Сложные полиэфиры, полученные из олигомеров, подвергнутых гидрированию в соответствии с настоящим изобретением, предпочтительно получают путем полимеризации подвергнутой гидрированию смеси олигомеров, и они содержат:

(i) остатки двухосновных кислот, включающие остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты и остатки терефталевой кислоты; и

(ii) остатки диолов, включающие остатки этиленгликоля.

В соответствии с вариантом использования, принятым в описании и формуле изобретения, остаток обозначает группу, которая представляет собой продукт химического соединения в конкретной схеме реакции или при последующем составлении композиции, или же химический продукт вне зависимости от того, была ли группа на самом деле получена из данного химического соединения. Так, например, остаток этиленгликоля в сложном полиэфире обозначает одно или несколько повторяющихся звеньев

-OCH₂CH₂O- в сложном полиэфире вне зависимости от того, был ли для получения сложного полиэфира использован этиленгликоль. Подобным же образом, остаток себаценовой кислоты в сложном полиэфире обозначает одну или несколько групп -CO(CH₂)₈CO- в сложном полиэфире вне зависимости от того, был ли при синтезе сложного полиэфира остаток получен путем реакции себаценовой кислоты или ее сложного эфира.

Сополимеры изофталевой кислоты и 1,3-циклогександикарбоновой кислоты можно получить из неочищенной изофталевой кислоты без получения вначале очищенной 1,3-циклогександикарбоновой кислоты, поскольку изофталевую кислоту также можно превратить в соответствующую циклогександикарбоновую кислоту путем обработки гидрированием. Стадии переработки, подобные описанным для способа в случае 1,4-циклогександикарбоновой кислоты, устраняются или становятся излишними для способа в случае 1,3-циклогександикарбоновой кислоты. Таким образом, еще один вариант воплощения настоящего изобретения относится к способу, включающему введение олигомера сложного полиэфира, содержащего остатки изофталевой кислоты (IPA), в контакт с водородом в присутствии нанесенного на носитель или суспендированного катализатора гидрирования при давлении водорода, по меньшей мере, приблизительно

равном 60 бар избыточного давления (бари), и при температуре, находящейся в диапазоне приблизительно от 180 до 280°C, где, по меньшей мере, 1 мольный процент, предпочтительно приблизительно от 10 до 50 мольных процентов остатков изофталевой кислоты превращаются в остатки 1,3-циклогександикарбоновой кислоты. В способе гидрирования олигомера сложного полиэфира, содержащего остатки изофталевой кислоты, можно использовать описанные выше предпочтительные условия и олигомеры, где остатки терефталевой кислоты замещают остатками изофталевой кислоты, с превращением, по меньшей мере, 1 мольного процента, предпочтительно приблизительно от 10 до 50 мольных процентов остатков изофталевой кислоты в остатки 1,3-циклогександикарбоновой кислоты.

ПРИМЕРЫ

Способы, представленные в настоящем изобретении, дополнительно будут проиллюстрированы с использованием следующих далее примеров. Если не будет указано другого, то все процентные величины, приведенные в примерах, являются массовыми.

ПРИМЕРЫ 1-15

В автоклав из титана объемом 300 мл, оснащенный стеклянной футеровкой, загружали олигомер поли(этилентерефталата) (100 г), степень полимеризации которого была равна 5,1. Олигомер получали путем реакции этиленгликоля и СТА при мольном соотношении 1,3/1, соответственно, при 260°C в течение 2 ч. Добавляли катализатор гидрирования (8 г), и полученную смесь подвергали действию избыточного давления до 34,3 бари (приблизительно 500 фунт/дюйм²(и)), создаваемого водородом. Смесь нагревали до 210-260°C в течение 180 минут при поддержании давления на уровне 68,9-124 бари (приблизительно 1000-1800 фунт/дюйм²(и)) при помощи водорода. После охлаждения смесь из автоклава извлекали и истирали до получения порошка (после удаления больших частиц катализатора). Примеры 1, 4 и 7 включали введение 17% этиленгликоля перед гидрированием для того, чтобы понизить диапазон плавления олигомера.

Образец олигомера, подвергнутого гидрированию в каждом примере, омыляли под действием метанола и анализировали по методу газовой хроматографии на наличие метиловых эфиров циклогександикарбоновой кислоты. Примеры суммарно приведены в таблице, где давление представляет собой давление водорода (бари), температура представляет собой температуру (°C), а величина, приведенная для CHDA, представляет собой приблизительный мольный процент остатков двухосновных кислот в олигомере, представляемых остатками 1,4-циклогександикарбоновой кислоты.

ТАБЛИЦА				
Номер примера	Катализатор	Температура	Давление	CHDA
1	1% Pd + 0,1% Ni на оксиде алюминия	210	70	2
2	1% Pd + 0,1% Ni на оксиде алюминия	230	70	12
3	1% Pd + 0,1% Ni на оксиде алюминия	230	124	72
4	1% Pd + 0,1% Ni на оксиде алюминия	230	124	35
5	1% Pd + 0,1% Ni на оксиде алюминия	260	70	56
6	1% Pd + 0,1% Ni на оксиде алюминия	260	124	43
7	3% Pd на диоксиде кремния	210	124	15
8	3% Pd на диоксиде кремния	230	124	44
9	3% Pd на диоксиде кремния	230	124	16
10	3% Pd на диоксиде кремния	260	124	15
11	3% Pd на диоксиде кремния	260	124	20
12	1% Pd на оксиде титана	230	124	23
13	1% Pd на оксиде титана	260	124	12
14	1% Ru на углероде	230	70	12
15	1% Pd на углероде	230	124	4

Изобретение было детально описано с конкретной ссылкой на его предпочтительные варианты осуществления, но необходимо понимать, что без отклонения от сущности и объема изобретения можно реализовать его вариации и модификации.

Формула изобретения

1. Способ гидрирования олигомера сложного полиэфира, который включает контактирование олигомера сложного полиэфира, содержащего остатки терефталевой кислоты, с водородом в присутствии нанесенного на носитель или суспендированного катализатора гидрирования при давлении водорода, по меньшей мере, равном приблизительно от 60 до 200 бар избыточного давления (бари), и при температуре, находящейся в диапазоне приблизительно от 180 до 280°C, где, по меньшей мере, 1 мол.% остатков терефталевой кислоты превращается в остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты.

2. Способ по п.1, где олигомер сложного полиэфира, содержащий остатки терефталевой кислоты, степень полимеризации которого находится в диапазоне приблизительно от 2 до 20, контактируют с водородом при давлении водорода, по меньшей мере, находящемся в диапазоне приблизительно от 70 до 170 бари, и при температуре, находящейся в диапазоне приблизительно от 240 до 270°C.

3. Способ по п.1, где олигомер сложного полиэфира, содержащий остатки терефталевой кислоты, степень полимеризации которого находится в диапазоне приблизительно от 2 до 10, контактирует с водородом в присутствии нанесенного на носитель или суспендированного катализатора гидрирования, выбираемого из катализаторов, содержащих приблизительно от 0,1 до 10 мас.% палладия или платины на материале носителя катализатора, при давлении водорода, по меньшей мере, находящемся в диапазоне приблизительно от 70 до 170 бари, и при температуре, находящейся в диапазоне приблизительно от 240 до 270°C.

4. Способ по п.3, где степень полимеризации олигомера сложного полиэфира находится в диапазоне приблизительно от 2 до 10.

5. Способ гидрирования олигомера сложного полиэфира, который включает контактирование олигомера сложного полиэфира, описываемого формулой



где Диол представляет собой двухвалентный остаток компонента, образованного диолом, ТРА представляет собой двухвалентный остаток терефталевой кислоты, x равен 0 или 1, а среднее значение y находится в диапазоне приблизительно от 2 до 20 с водородом, в присутствии нанесенного на носитель или суспендированного катализатора гидрирования, выбираемого из катализаторов, содержащих приблизительно от 0,1 до 10 мас.% палладия или платины на материале носителя катализатора, при давлении водорода, по меньшей мере, находящемся в диапазоне приблизительно от 70 до 170 бари, и при температуре, находящейся в диапазоне приблизительно от 240 до 270°C, где, по меньшей мере, 1 мол.% остатков терефталевой кислоты превращается в остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты.

6. Способ по п.5, где Диол представляет собой двухвалентный остаток компонента, образованного диолом, выбираемого из этиленгликоля, диэтиленгликоля, 1,2- и 1,3-пропандиола, 2-метил-1,3-пропандиола, 2,2-диметил-1,3-пропандиола, 1,4-бутандиола и 1,4-циклогександиметанола, и приблизительно от 10 до 50 мол.% остатков терефталевой кислоты превращаются в остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты.

7. Способ получения сложного полиэфира, который включает стадии

(1) гидрирования олигомера сложного полиэфира по п.1 путем контактирования олигомера сложного полиэфира, содержащего остатки терефталевой кислоты, с водородом в присутствии нанесенного на носитель или суспендированного катализатора гидрирования при давлении водорода, по меньшей мере, равном приблизительно от 60 до 200 бари, и при температуре, находящейся в диапазоне приблизительно от 180 до 280°C, с превращением, по меньшей мере, 1 мол.% остатков терефталевой кислоты в остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты; и

(2) взаимодействия олигомерного продукта стадии (1) с одним или несколькими образующими сложный полиэфир реагентами в присутствии катализатора полимеризации и в условиях прохождения полимеризации под давлением и температуре с получением

сложного полиэфира, содержащего остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты.

8. Способ по п.7, включающий стадии

(1) контактирования олигомера сложного полиэфира, описываемого формулой $\text{HO}[\text{Диол}]_x\text{[-ТРА-Диол-]}_y\text{-H}$,

где Диол представляет собой двухвалентный остаток компонента, образованного диолом, ТРА представляет собой двухвалентный остаток терефталевой кислоты, x равен 0 или 1, а среднее значение y находится в диапазоне приблизительно от 2 до 20 с водородом, в присутствии нанесенного на носитель или суспендированного катализатора гидрирования, выбираемого из катализаторов, содержащих приблизительно от 0,1 до 10 мас.% палладия или платины на материале носителя катализатора, при давлении водорода, по меньшей мере, находящемся в диапазоне приблизительно от 70 до 170 бари, и при температуре, находящейся в диапазоне приблизительно от 240 до 270°C, где, по меньшей мере, 1 мол.% остатков терефталевой кислоты превращается в остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты; и

(2) взаимодействия олигомерного продукта стадии (1) с одним или несколькими образующими сложный полиэфир реагентами в присутствии катализатора полимеризации и в условиях прохождения полимеризации под давлением и температуре с получением сложного полиэфира, содержащего остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты.

9. Способ по п.8, где на стадии (1) Диол представляет собой двухвалентный остаток компонента, образованного диолом, выбираемого из этиленгликоля, диэтиленгликоля, 1,2- и 1,3-пропандиола, 2-метил-1,3-пропандиола, 2,2-диметил-1,3-пропандиола, 1,4-бутандиола и 1,4-циклогександиметанола, и приблизительно от 10 до 50 мол.% остатков терефталевой кислоты превращаются в остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты.

10. Способ получения сложного полиэфира, который включает стадии

(1) гидрирования олигомера сложного полиэфира по п.5 путем контактирования олигомера сложного полиэфира, описываемого формулой

$\text{HO}[\text{Диол}]_x\text{[-ТРА-Диол-]}_y\text{-H}$,

где Диол представляет собой двухвалентный остаток этиленгликоля, ТРА представляет собой двухвалентный остаток терефталевой кислоты, x равен 0 или 1, а среднее значение y находится в диапазоне приблизительно от 2 до 20, с водородом в присутствии нанесенного на носитель или суспендированного катализатора гидрирования, выбираемого из катализаторов, содержащих приблизительно от 0,1 до 10 мас.% палладия или платины на материале носителя катализатора, при давлении водорода, по меньшей мере, находящемся в диапазоне приблизительно от 70 до 170 бари, и при температуре, находящейся в диапазоне приблизительно от 240 до 270°C, где приблизительно от 10 до 50 мол.% остатков терефталевой кислоты превращаются в остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты; и

(2) полимеризации олигомерного продукта стадии (1) в присутствии катализатора полимеризации и в условиях прохождения полимеризации под давлением и температуре с получением сложного полиэфира, содержащего остатки 1,4-циклогександикарбоновой кислоты.

11. Способ гидрирования олигомера сложного полиэфира, включающий контактирование олигомера сложного полиэфира, содержащего остатки изофталевой кислоты, с водородом в присутствии нанесенного на носитель или суспендированного катализатора гидрирования при давлении водорода, по меньшей мере, приблизительно равном 60 бар избыточного давления (бари), и при температуре, находящейся в диапазоне приблизительно от 180 до 280°C, где, по меньшей мере, 1 мол.% остатков изофталевой кислоты превращается в остатки 1,3-циклогександикарбоновой кислоты.

12. Способ гидрирования олигомера сложного полиэфира, который включает контактирование олигомера сложного полиэфира, описываемого формулой

$\text{HO}[\text{Диол}]_x\text{[-IPA-Диол-]}_y\text{-H}$,

где Диол представляет собой двухвалентный остаток компонента, образованного диолом, IPA представляет собой двухвалентный остаток изофталевой кислоты, x равен 0

или 1, а среднее значение у находится в диапазоне приблизительно от 2 до 20, с водородом в присутствии нанесенного на носитель или суспендированного катализатора гидрирования, выбираемого из катализаторов, содержащих приблизительно от 0,1 до 10 мас.% палладия или платины на материале носителя катализатора, при давлении

5 водорода, по меньшей мере, находящемся в диапазоне приблизительно от 70 до 170 бари, и при температуре, находящейся в диапазоне приблизительно от 240 до 270°C, где, по меньшей мере, 1 мол.% остатков изофталевой кислоты превращается в остатки 1,3-циклогександикарбоновой кислоты.

10 13. Способ по п.12, где Диол представляет собой двухвалентный остаток компонента, образованного диолом, выбираемого из этиленгликоля, диэтиленгликоля, 1,2- и 1,3-пропандиола, 2-метил-1,3-пропандиола, 2,2-диметил-1,3-пропандиола, 1,4-бутандиола и 1,4-циклогександиметанола, и приблизительно от 10 до 50 мол.% остатков изофталевой кислоты превращаются в остатки 1,3-циклогександикарбоновой кислоты.

15

20

25

30

35

40

45

50