



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209247
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 26 06 79
(21) (PV 4401-79)

(40) Zveřejněno 27 02 81

(45) Vydáno 01 05 83

(51) Int. Cl.³
C 08 G' 63/16

(75)

Autor vynálezu

VIŠŇAKOV MICHAIL VLADIMIROVIČ,
NOSOVSKIJ JURIJ JEFIMOVIČ, BARŠTEJN REMA SAMUILOVIČ,
GORBUNOVA VĚRA GAVRILOVNA,
BAJUROV VLADIMIR VASILJEVIČ, SVERDLIK VLADIMIR LVOVIČ,
MOSKVA a
ŠČERBAKOV VLADIMIR SERGĚJEVIČ, REUTOV (SSSR)

(54) Způsob výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin

Vynález se týká způsobu výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin o molekulové hmotnosti 600 až 8000 přeesterifikací dialkylesterů dikarboxylových kyselin glykoly v přítomnosti přeesterifikačního katalyzátoru. Reakční produkty slouží hlavně jako změkčovadla pro různé polymery, zejména pro polyvinylchlorid, nitrát celulósy, kaučuk. Používají se rovněž v kabelových plastech, při výrobě linolea, potrubí pohonných hmot odolných proti oleji a benzinu v traktorech a automobilech, těsnění pro chladničky apod.

Způsoby výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin jsou v literatuře široce popsány.

Podle autorského osvědčení SSSR č. 149 217 se výroba polydiethylenglykolesevacinátu provádí při teplotě 130 až 200 °C za atmosferického tlaku v proudu dusíku.

Nevýhodnými jsou při tom dlouhá doba přeesterifikace a vysoký obsah nízkomolekulárních sloučenin v konečném produktu.

Aby se odstranily tyto nevýhody, provádí se výroba polyesterů ve dvou stupních (viz. W. W. Korschak, S. W. Winogradowa „Rawnowesnaja polykondensatzija“, Moskva, nakl. Nauka, 1968, str. 198).

Podle autorského osvědčení SSSR č. 311 930 vystoupí teplota při výrobě polydiethylenglykolesevacinátu v prvním stupni reakce za tlaku 19 950 Pa až 26 600 Pa zvolna na 150 až 180 °C. Za těchto podmínek se reakce provádí tak dlouho, až nevzniká vedlejšího produktu (butylalkoholu). Potom se tlak v systému sníží na 195 Pa až 266 Pa a při tomto tlaku a při teplotě 180 až 190 °C se reakce dokončí.

Nevýhoda způsobu spočívá v dlouhém trvání prvního stupně reakce, poněvadž rychlost stoupání teploty je omezena rozmezím varu složek reakční směsi za daného tlaku a možným náhlým vzkypěním, popřípadě možným náhlým vytečením reakční směsi.

Za účelem dosažení vyšších teplot se k výrobě polyesterů používá dvoustupňový způsob, při kterém se první stupeň provádí za atmosferického tlaku a druhý závěrečný stupeň se provádí za vakua. Podle japonského patentu č. 35 797 se první stupeň při výrobě polyethylenglykotereftalátu přeesterifikací dimethyltereftalátu ethylenglykolem provádí při teplotě 160 až 220 °C za atmosferického tlaku až do kvantitativního nebo téměř kvantitativního výtěžku methylalkoholu jako vedlejšího reakčního produktu. Druhý stupeň

209247

se provádí při teplotě 275 až 285 °C za tlaku 39,9 Pa až 6,65 Pa.

Nevýhodou tohoto způsobu je dlouhá doba prvního stupně reakce, která je 72 hodin.

Zkrácení doby přesterifikační reakce se dosáhne prováděním reakce v proudě inertního plynu. Podle USA patentu č. 3 386 960 se polyethylen-glykoltereftalát vyrábí například zahříváním reakční směsi na teplotu 217 °C v pomalém proudě dusíku za atmosferického tlaku. Potom se tlak sníží na 133 Pa, aby se odstranil přebytečný glykol, a reakce se dokončí během 2 hodin při teplotě 280 °C za uvedeného podtlaku.

Podle japonského patentu č. 40 711 se výroba polyethylen-glykoltereftalátu provádí v proudě dusíku při teplotě 180 až 210 °C za atmosferického tlaku. Druhý stupeň se provádí tak, že se teplota zvýší na 280 °C a tlak se sníží na 13,3 Pa.

Provádění výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin v proudě inertního plynu umožňuje zlepšení podmínek při odstraňování vedlejšího reakčního produktu (alifatického jednomocného alkoholu) a určité zkrácení trvání první fáze reakce. Při tom však silně vzrůstají ztráty na surovinách a vedlejším reakčním produktem, poněvadž je těžké je z proudě inertního plynu kondenzovat a zachycovat. Podle japonského patentu č. 40/711 je například používán více jak dvojnásobný přebytek glykolu oproti stechiometrickému množství v průběhu přesterifikace.

Velmi známý je průmyslový způsob výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin přesterifikací dialkylesterů dikarboxylových kyselin glykoly v přítomnosti přesterifikačního katalyzátoru. Reakce se provádí při teplotě 150 až 250 °C za počátečního tlaku $P_0 = 101\,080$ Pa až 26 600 Pa během 0,5 až 3 h, potom při uvedené teplotě za snížení počátečního tlaku P_0 na 19 950 Pa až 133 Pa konečného tlaku P_k , načež se přesterifikace dokončí při stejné teplotě a uvedeném konečném tlaku P_k .

Nevýhodou u známých způsobů je to, že doba trvání přesterifikační reakce je dlouhá a ztrácí se surovina (glykol) s vedlejším reakčním produktem, alifatickým jednomocným alkoholem odebíraným z reakce. Kvůli rušení složení reakční směsi, způsobenému ztrátou glykolu s oddestilovávaným alkoholem, se vyrábějí konečné produkty, jejichž molekulová hmotnost je 1,3 až třináásobně menší než jak je vypočteno. V řadě případů mají mimo to konečné produkty nedostatečnou barvu (Color index podle stupnice Fe-Cu-Co odpovídá č. 30). Vyrobené produkty se vyznačují vysokým číslem kyselosti (například 2,2 mg KOH/g).

Účelem předloženého vynálezu je odstranění jmenovaných nevýhod.

Vynález má za úkol vyvinout způsob výroby polyesterů glykolů a dikarboxylových kyselin spočívající na přesterifikaci dialkylesterů dikarboxylových kyselin glykoly při snížení počátečního tlaku P_0 na konečný tlak P_k , jehož výsledkem by bylo zkrácení doby přesterifikace, snížení spotřeby

surovin a zlepšení kvality konečných produktů.

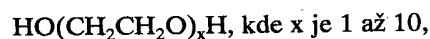
Tento úkol se řeší tím, že se navrhuje způsob výroby polyesterů a dikarboxylových kyselin přesterifikací dialkylesterů s 1 až 6 atomy uhlíku dikarboxylových kyselin s 1 až 12 atomy uhlíku glykoly obecného vzorce



kde představuje

R atom vodíku, methylovou skupinu,

m je 0 až 2, n je 0 až 2, q je 0 až 8, nebo



v přítomnosti přesterifikačního katalyzátoru, při kterém se reakce provádí nejdříve při teplotě 150 až 250 °C a počátečním tlaku P_0 101 080 Pa až 26 600 Pa po dobu 0,5 až 3 hodiny, potom při uvedené teplotě za snížení počátečního tlaku P_0 na konečný tlak P_k 19 950 Pa až 133 Pa, načež se přesterifikace provádí při stejné teplotě a jmenovaném konečném tlaku P_k . Podle vynálezu se počáteční tlak P_0 snižuje na konečný tlak P_k podle vztahu

$$P = P_0 - B \lg(\tau + 1) + C \lg^2(\tau + 1),$$

kde P představuje současný tlak v Pa, P_0 počáteční tlak v Pa, τ představuje dobu od začátku snižování počátečního tlaku P_0 v hodinách, B, C jsou empirické koeficienty, přičemž $B = 466$ až 2080, $C = 266$ až 1440.

Snižuje-li se počáteční tlak P_0 rychleji než předpokládá zmíněný vztah, pak dochází ke většímu tvoření pěny, vzkypění a přetékání reakční směsi. V případě pomalého snižování počátečního tlaku se prodlužuje reakční doba kvůli pomalému odstraňování vedlejšího reakčního produktu (alifatického jednomocného alkoholu) z reakční zóny).

Provádění výrobního procesu polyesterů podle vynálezu umožňuje

1. zkrácení reakční doby 1,5 až dvojnásobně získáním optimálních podmínek při odstraňování vedlejšího reakčního produktu, alifatického jednomocného alkoholu z reakční zóny a tím posunutím reakční rovnováhy žadaným směrem,

2. snížení spotřeby surovin zmenšením ztrát glykolu s vedlejším reakčním produktem (alifatickým jednomocným alkoholem) odebíraným z reakce,

3. zlepšení kvality konečných produktů, tj. zvýšení jejich viskozity, zlepšení barvy (Color index podle stupnice Fe-Cu-Co odpovídá č. 3) a čísla kyselosti (na 0,8 mg KOH/g) zkrácením doby prodloužení reakční směsi za podmínek vysoké teploty.

Vynález se může realizovat například v zařízení sestávajícím z kotlíku s míchadlem, které má vyhřívací a chladicí plášť nebo vyhřívací a chladicí

hadovitě potrubí, rektifikační kolony a kondenzačního systému na páry.

K výrobě polyesteru se do reaktoru dají výchozí reakční látky, glykol a dialkylester dikarboxylové kyseliny, jakož i přeesterifikační katalyzátor, reakční směs se za míchání zahřeje na teplotu 150 až 200 °C, tím že se tlak (P_0) uvnitř systému vždy podle druhu katalyzátoru trvale udržuje v rozmezí 101 080 Pa až 26 600 Pa. Po 0,5 až 3 hodinách zahřívání se udaný počáteční tlak P_0 sníží na konečný tlak P_k 19 950 Pa až 133 Pa podle dříve zmíněného vztahu. Snižování tlaku systému v souladu s n-avrženým vztahem je možno uskutečňovat pomocí automatické regulace, která sestává z vakuometru, programového zařízení, regulačního zařízení, ventilu a vakuového potrubí.

Po dosažení konečného tlaku P_k se přeesterifikační reakce provádí dál při teplotě 150 až 200 °C a při konstantním tlaku P_k až reakční směs dosáhne hydroxylového čísla, které je žádoucí.

Oddestilovatelná směs par glykolu a vedlejšího reakčního produktu, alifatického jednomocného alkoholu, která vzniká při přeesterifikaci, proudí do rektifikační kolony, ve které se dělí v glykol a alkohol. Glykol se ze spodní části rektifikační kolony kontinuálně vrací do reakce, zatím co alkohol po kondenzaci přichází do kolony, přičemž jeho zbytek se z reakce odebírá.

Jako výchozí dialkylestery dikarboxylových kyselin je možno při způsobu podle vynálezu používat různé estery alifatických a aromatických kyselin, jako kyseliny adipové, sebakové, ftalové a alifatických jednomocných alkoholů, například methyllalkoholu a butylalkoholu. Jako glykoly mohou sloužit například ethylenglykol, diethylenglykol, 1,2-propylenglykol. Jako katalyzátory přicházejí v úvahu libovolné přeesterifikační katalyzátory, jako tetrabutoxytitan, octan zinečnatý, n-dibutylcínkaprylát, směs octan zinečnatý-aktivní uhlí, směs n-dibutylcínkaprylát-aktivní uhlí.

K lepšímu porozumění vynálezu jsou dále uvedeny příklady jeho konkrétního provedení.

Příklad 1

V periodicky pracujícím zařízení, které obsahuje kotel obsahu 3,2 m³ s míchadlem, vyhřívacími hady a chladicím pláštěm, výplňovou kolonu 7 m vysokou, systém pro kondenzaci a zachycování oddestilovaných par a destilační předlohy, se získá polypropylenglykoladipát přeesterifikací dibutyladipátu 1,2-propylenglykolem v přítomnosti katalyticky působícího systému octan zinečnatý-aktivní uhlí.

Do reaktoru se dá 1550 kg dibutyladipátu, 420 kg 1,2-propylenglykolu, 15 kg octanu zinečnatého, 32 kg aktivního uhlí. Po ukončeném plnění se do hadovitých trubek reaktoru přivede pára a reakční směs se začne zahřívát při tlaku 101 080 Pa. Po 50 min dosáhne teplota reakční směsi 185 °C a reakce se pak vede dále při této teplotě. Po 1,5 h od začátku zahřívání se tlak v systému sníží podle vztahu

$$P = P_0 - B \lg(\tau + 1) + C \lg^2(\tau + 1),$$

kde $P_0 = 101\,080$ Pa, $B = 2080$, $C = 1440$. Po 5,5 h je tlak P_k v systému 2660 Pa. Při tomto tlaku trvá reakce ještě 8 hodin, až hydroxylové číslo reakční směsi dosáhne 0,3 %. Celková reakční doba (od začátku zahřívání až k výrobě konečného produktu) je 15 hodin.

V průběhu celé synthesy se směs par 1,2-propylenglykolu a vedlejšího produktu, butylalkoholu odcházející z reaktoru přivádí do rektifikační kolony, kde se směs dělí v glykol (1,2-propylenglykol) a jmenovaný alkohol; 1,2-propylenglykol se ze spodní části rektifikační kolony kontinuálně vede zpět do reakce a butylalkohol po kondenzaci přichází částečně do kolony, zatímco zbytek se z reakce odebírá.

Pro srovnání se provede stejná synthesa podle známé technologie. Synthesa se provede jak popsáno výše, pouze se postupuje za atmosferického tlaku (101 080 Pa) při teplotě 185 °C až do 80% přeměny. Potom se tlak v systému sníží během 60 min na 2660 Pa a v reakci se pokračuje při jmenovaném tlaku a při teplotě 185 °C, až reakční směs dosáhne hydroxylového čísla 0,3 %. První stupeň (za atmosferického tlaku) trvá 23 hodin, druhý stupeň (při 2660 Pa) 6 hodin.

Pro srovnání kvality polyesterů získaných způsobem podle vynálezu a způsobem známým, odebírají se během obou pracovních postupů vzorky a provádí se jejich kvalitativní analýsa. Výsledky analýs ukazuje tabulka 1.

Příklad 2

V zařízení popsaném v příkladu 1 se získá polydiethylenglykoladipát přeesterifikací dibutyladipátu diethylenglykolem v přítomnosti katalyticky působícího systému octan zinečnatý-aktivní uhlí.

Do reaktoru se dá 1600 kg dibutyladipátu, 510 kg diethylenglykolu, 16 kg octanu zinečnatého, 32 kg aktivního uhlí. Po skončeném plnění se tlak v systému sníží na 26 600 Pa a reakční směs se začne zahřívát. Po 0,5 hodině zahřívání se tlak v systému při teplotě 150 °C sníží podle vztahu

$$P = P_0 - B \lg(\tau + 1) + C \lg^2(\tau + 1),$$

kde $P_0 = 26\,600$ Pa, $B = 466,8$, $C = 226,4$. Po 3 hodinách je tlak v systému 133 Pa. Reakce trvá při teplotě 150 °C a jmenovaném tlaku 17 hodin, až má reakční směs hydroxylové číslo 0,45 %. Celková doba reakce je 20,5 hodin.

Pro srovnání se provede stejná synthesa technologií. Synthesa se provádí jak popsáno výše, pouze se postupuje při teplotě 150 °C a tlaku 26 600 Pa až do 90% přeměny. Potom tlak během 30 minut poklesne na 133 Pa a při tomto tlaku a při teplotě 150 °C reakce pokračuje až reakční směs dosáhne hydroxylového čísla 0,45 %. Celková doba reakce je 27 hodin.

Pro srovnání kvality polyesterů získaných způsobem

bem podle vynálezu a způsobem známým, odebírají se během obou pracovních postupů vzorky a provádí se jejich kvalitativní analýsa. Výsledky analýs ukazuje tabulka 1.

Příklad 3

V zařízení popsaném v příkladu 1 se získá polydiethylenglykolesebakát přeesterifikací dibutylsebakátu diethylenglykolem v přítomnosti katalyticky působícího systému n-dibutylcindikaprylát-aktivní uhlí.

Do reaktoru se vnese 1600 kg dibutylsebakátu, 470 kg diethylenglykolu, 1,42 kg n-dibutylcindikaprylátu, 40 kg aktivního uhlí. Po skončeném plnění se reakční směs začne při atmosferickém tlaku zahřívat. Po 1,2 h dosáhne teplota 200 °C a reakce se pak provádí při této teplotě. Po 2 hodinách zahřívání se tlak v systému sníží podle vztahu

$$P = P_0 - B \lg(\tau + 1) + C \lg^2(\tau + 1),$$

kde $P_0 = 101\,080$ Pa, $B = 1992$, $C = 1322$. Po 5 hodinách je tlak v systému 1330 Pa. Při tomto tlaku a při teplotě 200 °C reakce pokračuje, až hydroxylové číslo reakční směsi dosáhne 0,3 %.

Pro srovnání kvality polyesterů získaných způsobem podle vynálezu a známým způsobem se během obou pracovních postupů odebírají vzorky a provádí se jejich kvalitativní analýsa. Výsledky analýs jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Příklad	Hydroxylové číslo %		Viskozita při 25 °C, mPa . s		Číslo kyselosti mg KOH/g		Color index podle stupnice Fe-Cu-Co		Molekulová hmotnost	
	způsob podle vynálezu	známý způsob	způsob podle vynálezu	známý způsob	způsob podle vynálezu	známý způsob	způsob podle vynálezu	známý způsob	způsob podle vynálezu	známý způsob
1	0,3	0,3	1 800	90	2,0	2,2	č. 5	č. 5	1 200	400
2	0,45	0,45	180	110	1,5	1,5	č. 3	č. 3	600	460
3	0,3	0,3	1 440 . 10 ³	1 140 . 10 ³	0,8	2,1	č. 10	č. 30	8 000	6 150
4	0,3	0,3	460	270	1,2	1,8	č. 3	č. 5	860	670

Mimo stanovení kvality konečného produktu byla v každém příkladu stanovována celková doba reakce (od začátku zahřívání až do výroby konečného produktu), měřeno množství alifatického jednomocného alkoholu odtahované z reakce po rektifikaci a zjišťován obsah glykolu ve jmenovaném alkoholu. Údaje ukazuje tabulka 2.

Příklad 4

V zařízení popsaném v příkladu 1 se získá polyethylenglykolftalát přeesterifikací dimethylftalátu ethylenglykolem v přítomnosti tetrabutoxytitanu jako katalyzátoru.

Do reaktoru se dá 1700 kg dimethylftalátu, 410 kg ethylenglykolu a 2,21 kg tetrabutoxytitanu. Po ukončeném plnění se tlak v systému sníží na 79 800 Pa a reakční směs se začne zahřívat. Po 1,5 h zahřívání se dosáhne teploty 250 °C a reakce se pak provádí při této teplotě. Po 3 hodinách zahřívání se tlak v systému sníží podle vztahu

$$P = P_0 - B \lg(\tau + 1) + C \lg^2(\tau + 1),$$

kde $P_0 = 79\,800$ Pa, $B = 1030,2$, $C = 552,8$. Po 4 hodinách je tlak v systému 19 950 Pa. Reakce pokračuje dále při tomto tlaku a při teplotě 250 °C až hydroxylové číslo reakční směsi dosáhne 0,3 %.

Pro srovnání se provede synthesisa známou technologií. Synthesisa se provádí jak popsáno výše, pouze probíhá při teplotě 250 °C a tlaku 79 800 Pa až do 85% přeměny. Potom se tlak v systému během 45 minut sníží na 19 950 Pa a při udaném tlaku a teplotě 250 °C reakce pokračuje až hydroxylové číslo reakční směsi dosáhne 0,3 %.

Pro srovnání kvality polyesterů získaných způsobem podle vynálezu a způsobem známým se během obou pracovních postupů odebírají vzorky a provádí se jejich kvalitativní analýsa. Výsledky analýs jsou uvedené v tabulce 1.

Tabulka 2

Příklad	Celková doba reakce, h		Obsah glykolu v alifatickém jednomocném alkoholu, % hmot.		Ztráty alifatického jednomocného alkoholu, % hmot.	
	způsob podle vynálezu	známý způsob	způsob podle vynálezu	známý způsob	způsob podle vynálezu	známý způsob
1	15	29	1,0	6,0	2,0	11,9
2	20,5	27	2,0	3,2	3,0	12,0
3	27,0	44,5	0,5	4,0	2,1	10,0
4	19,0	29	1,1	5,4	2,8	11,5

Výroba polyesterů podle vynálezu umožňuje tedy zkrácení doby reakce 1,5 až dvojnásobně, zmenšení ztrát alifatického jednomocného alkoholu z 10 až 12 % na 2 až 3 %, vyrábět konečný produkt s předem danou molekulovou hmotností, lepší barvou a číslem kyselosti pod 2 mg KOH/g.

lu z 10 až 12 % na 2 až 3 %, vyrábět konečný produkt s předem danou molekulovou hmotností, lepší barvou a číslem kyselosti pod 2 mg KOH/g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

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



kde představuje
R atom vodíku, methylovou skupinou,
m je 0 až 2, n je 0 až 2, q je 0 až 8, nebo



v přítomnosti přeesterifikačního katalyzátoru, při kterém se reakce provádí nejdříve při teplotě 150 až 250 °C a počátečním tlaku P_0 101 080 Pa až

26 600 Pa po dobu 0,5 až 3 hodiny, potom při uvedené teplotě za snížení počátečního tlaku P_0 na konečný tlak P_k 19 950 Pa až 133 Pa, načež se přeesterifikace provádí při stejné teplotě a jmenovaném tlaku P_k , vyznačený tím, že se počáteční tlak P_0 snižuje na konečný tlak P_k podle vztahu

$$P = P_0 - B \lg(\tau + 1) + C \lg^2(\tau + 1),$$

kde představuje
P současný tlak v Pa,
 P_0 počáteční tlak v Pa,
 τ dobu od začátku snižování počátečního tlaku P_0 v hodinách,
B, C jsou empirické koeficienty, přičemž $B = 466$ až 2080 a $C = 226$ až 1440.