



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0038361

(51)^{2020.01} C08G 65/34; C08G 65/46

(13) B

(21) 1-2020-01431

(22) 11/09/2018

(86) PCT/KR2018/010630 11/09/2018

(87) WO 2019/066310 04/04/2019

(30) 10-2017-0128260 29/09/2017 KR

(45) 25/01/2024 430

(43) 27/07/2020 388

(73) SK CHEMICALS CO., LTD. (KR)

310, Pangyo-ro Bundang-gu, Seongnam-si Gyeonggi-do 13494, Republic of Korea

(72) CHUNG, Jae-Il (KR); CHO, Hyun Jun (KR); KIM, Han-Seok (KR); KIM, Deug-Soo (KR).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) POLYTRIMETYLEN ETE GLYCOL VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ
POLYTRIMETYLEN ETE GLYCOL NÀY

(57) Sáng chế đề xuất polytrimetylen ete glycol và phương pháp điều chế polytrimetylen ete glycol này, trong đó các sản phẩm phụ khác nhau và các oligome có thể được loại bỏ một cách hiệu quả khỏi sản phẩm polytrimetylen ete glycol mà không tiếp xúc với nhiệt độ cao trong thời gian dài, và do đó, sự biến thiên khối lượng phân tử có thể được giảm do sự loại bỏ các sản phẩm phụ khác nhau và các oligome khối lượng phân tử thấp.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến polytrimetylen ete glycol và phương pháp điều chế polytrimetylen ete glycol này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polytrimetylen ete glycol (PO3G) là ete polyol dựa trên oxeten hoặc 1,3-propandiol (1,3-PDO), có thể truyền các tính chất được phân hóa cho polyuretan do cấu trúc tinh thể đơn nhất của nó. Polyuretan, mà PO3G thể hiện các tính chất cơ học vượt trội so với khả năng biến dạng đàn hồi cao được áp dụng, có thể được sử dụng trong các lĩnh vực ứng dụng khác nhau từ ứng dụng của các polyete polyol hiện có như PEG (polyetylen glycol), PPG (polypropylen glycol), PTMG (polytetrametylen glycol), v.v., và do đó nhiều nghiên cứu đã được thực hiện đối với polyuretan.

Phương pháp điều chế polytrimetylen ete glycol được phân chia một cách rộng rãi thành hai phương pháp. Một phương pháp là điều chế polytrimetylen ete glycol bằng quá trình polyme hóa mở vòng của oxeten. Mặc dù phương pháp này là phương pháp đơn giản, nhưng không thể thương mại hóa do tính không ổn định của nguyên liệu thô, và do đó, phương pháp này vẫn còn trong lĩnh vực nghiên cứu.

Phương pháp còn lại là điều chế polytrimetylen ete glycol từ 1,3-propandiol bằng quá trình polyme hóa ngưng tụ. Phương pháp này phức tạp hơn, so với phương pháp điều chế polytrimetylen ete glycol bằng quá trình polyme hóa mở vòng của oxeten, nhưng quá trình điều chế này có thể được thực hiện trong các điều kiện polyme hóa tương đối nhẹ. Các tài liệu mà bộc lộ phương pháp này được minh họa bằng ví dụ bởi các patent Mỹ số 6977291 và 7745668.

Mặc dù vậy, quá trình điều chế polytrimetylen ete glycol từ 1,3-propandiol bằng quá trình polyme hóa ngưng tụ, như được mô tả trong các patent này, có một số vấn đề. Thứ nhất, vì quá trình polyme hóa ngưng tụ là để cho 1,3-propandiol phản ứng trong sự có mặt của chất xúc tác axit trong thời gian dài, nên các sản phẩm phụ khác nhau và các oligome khối lượng phân tử thấp cũng được sản xuất. Các nguyên liệu này có tính phân cực khác với tính phân cực của polytrimetylen ete glycol và thể hiện sự phân bố được

cục bộ hóa, mà gây ra các thay đổi ở sự phân bố khối lượng phân tử và khối lượng phân tử.

Ngoài ra, vì hầu hết các sản phẩm phụ là các sản phẩm phụ gốc aldehyt, nên bản thân chúng có mùi khó chịu, và cũng ảnh hưởng bất lợi đến màu sắc của polytrimetylen ete glycol và tốc độ phản ứng và việc lựa chọn trong phản ứng sau xử lý, và tạo thành 1,3-propandiol và các oligome vòng. Các oligome vòng này chủ yếu là do cấu trúc phân tử của 1,3-propandiol. Tương tự, trong quá trình điều chế polyeste PTT bằng cách sử dụng 1,3-propandiol, các oligome vòng được sản xuất một cách quá mức do cấu trúc phân tử của 1,3-propandiol, và chúng gây ra nhiều vấn đề ở mức độ polyme hóa của polyme và quá trình xử lý cuối cùng. Để loại bỏ một cách hiệu quả các oligome vòng này, quy trình polyme hóa pha rắn thường được áp dụng. Thậm chí trong trường hợp của polytrimetylen ete glycol, các oligome vòng còn lại có thể gây ra sự hư hỏng các tính chất cơ học của sản phẩm được sản xuất bằng cách sử dụng nó, và ngoài ra, có thể gây ra sự di chuyển đến bề mặt của sản phẩm này.

Do đó, sau khi điều chế polytrimetylen ete glycol từ 1,3-propandiol bằng quá trình polyme hóa ngưng tụ, cần phải tinh chế polytrimetylen ete glycol để loại bỏ các sản phẩm phụ khác nhau và các oligome khỏi sản phẩm. Đối với mục đích này, thường xem xét áp dụng quy trình chưng cất. Tuy nhiên, có vấn đề trong đó khi các polyme polyol như polytrimetylen ete glycol được tiếp xúc với nhiệt độ cao trong thời gian dài, thì quá trình oxy hóa nhiệt xảy ra.

Do đó, các tác giả sáng chế đã nỗ lực nghiên cứu phương pháp tinh chế polytrimetylen ete glycol mà không tiếp xúc với nhiệt độ cao trong thời gian dài, và kết quả là, họ phát hiện ra rằng khi chưng cất ở các điều kiện cụ thể được áp dụng như được mô tả dưới đây, các vấn đề nêu trên có thể được giải quyết, nhờ đó tạo ra sáng chế.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật

Sáng chế đề xuất phương pháp điều chế polytrimetylen ete glycol, trong đó các sản phẩm phụ khác nhau và các oligome có thể được loại bỏ khỏi sản phẩm polytrimetylen ete glycol mà không tiếp xúc với nhiệt độ cao trong thời gian dài, và polytrimetylen ete glycol được điều chế bằng phương pháp này.

Giải pháp kỹ thuật

Để đạt được các mục đích trên đây, sáng chế đề xuất polytrimetylen ete glycol có sự phân bố khối lượng phân tử (M_w/M_n) nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,1, trong đó hàm lượng của các oligome có khối lượng phân tử trung bình số thấp hơn hoặc bằng 400 là thấp hơn hoặc bằng 0,5 % khối lượng.

Khi polytrimetylen ete glycol được điều chế từ 1,3-propandiol bởi quá trình polyme hóa ngưng tụ, thì polytrimetylen ete glycol có sự phân bố khối lượng phân tử rộng được sản xuất, và các sản phẩm phụ khác nhau và các oligome khối lượng phân tử thấp cũng được sản xuất. Sự phân bố khối lượng phân tử rộng chủ yếu là do các oligome được sản xuất, mà gây ra sự thay đổi tính chất vật lý của sản phẩm được tạo ra bằng cách sử dụng polytrimetylen ete glycol, nhờ đó hạn chế các lĩnh vực ứng dụng của polytrimetylen ete glycol. Ngoài ra, vì hầu hết các sản phẩm phụ khác nhau là các hợp chất gốc aldehyt, nên chúng gây ảnh hưởng bất lợi đến các tính chất vật lý của polytrimetylen ete glycol, khiến bản thân polytrimetylen ete glycol có mùi khó chịu, và còn gây ảnh hưởng bất lợi đến tốc độ phản ứng và việc lựa chọn trong phản ứng sau xử lý khi sử dụng polytrimetylen ete glycol và màu sắc của polytrimetylen ete glycol.

Do đó, cần phải tinh chế polytrimetylen ete glycol mà được điều chế từ 1,3-propandiol bằng quá trình polyme hóa ngưng tụ. Đối với mục đích này, polytrimetylen ete glycol thường được tinh chế nhờ quy trình chưng cất. Tuy nhiên, trong quy trình tinh chế, polytrimetylen ete glycol được phép duy trì ở nhiệt độ cao trong thời gian dài, mà sinh ra vấn đề về sự oxy hóa nhiệt.

Do đó, sáng chế đề xuất phương pháp tinh chế polytrimetylen ete glycol mà không cho polytrimetylen ete glycol tiếp xúc với nhiệt độ cao trong thời gian dài bằng cách áp dụng quy trình chưng cất như được mô tả dưới đây. Ngoài ra, nhờ phương pháp này, các sản phẩm phụ khác nhau và các oligome khối lượng phân tử thấp có thể được loại bỏ, và kết quả là, polytrimetylen ete glycol đã tinh chế này có thể có sự phân bố khối lượng phân tử hẹp, nhờ đó làm giảm sự biến thiên khối lượng phân tử.

Ngoài ra, trong polytrimetylen ete glycol theo sáng chế, hàm lượng của các oligome có khối lượng phân tử trung bình số thấp hơn hoặc bằng 400 là thấp hơn hoặc bằng 0,5 % khối lượng, tốt hơn là thấp hơn hoặc bằng 0,4 % khối lượng, thấp hơn hoặc bằng 0,3 % khối lượng, thấp hơn hoặc bằng 0,2 % khối lượng, hoặc thấp hơn hoặc bằng

0,1 % khối lượng.

Ngoài ra, trong polytrimetylen ete glycol theo sáng chế, hàm lượng của 1,3-propandiol là thấp hơn hoặc bằng 100 ppmw, tốt hơn là, thấp hơn hoặc bằng 90 ppmw, thấp hơn hoặc bằng 80 ppmw, thấp hơn hoặc bằng 70 ppmw, thấp hơn hoặc bằng 60 ppmw, thấp hơn hoặc bằng 50 ppmw, hoặc thấp hơn hoặc bằng 40 ppmw.

Ngoài ra, trong polytrimetylen ete glycol theo sáng chế, hàm lượng của aldehyt là thấp hơn hoặc bằng 300 ppmw, tốt hơn là thấp hơn hoặc bằng 200 ppmw, thấp hơn hoặc bằng 150 ppmw, thấp hơn hoặc bằng 100 ppmw, thấp hơn hoặc bằng 90 ppmw, thấp hơn hoặc bằng 80 ppmw, thấp hơn hoặc bằng 70 ppmw, thấp hơn hoặc bằng 60 ppmw, thấp hơn hoặc bằng 50 ppmw, hoặc thấp hơn hoặc bằng 40 ppmw. Aldehyt dùng để chỉ hợp chất bao gồm nhóm aldehyt, và có thể được đo bằng cách phân tích nhóm cacbonyl, như được mô tả trong phần ví dụ thực hiện sáng chế.

Ngoài ra, khối lượng phân tử trung bình số của polytrimetylen ete glycol theo sáng chế nằm trong khoảng từ 400 đến 4.000.

Ngoài ra, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế polytrimetylen ete glycol được mô tả trên đây, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau đây:

điều chế sản phẩm chứa polytrimetylen ete glycol bằng cách polyme hóa 1,3-propandiol (bước 1); và

điều chế polytrimetylen ete glycol đã tinh chế bằng cách chưng cất sản phẩm trong các điều kiện nhiệt độ từ 150°C đến 250°C và áp suất từ 0,133 Pa (0,001 torr) đến 266,645 Pa (2,0 torr) (bước 2).

Sau đây, mỗi bước của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết.

Bước điều chế polytrimetylen ete glycol (bước 1)

Bước 1 của sáng chế là bước điều chế sản phẩm chứa polytrimetylen ete glycol bằng cách polyme hóa 1,3-propandiol.

Các điều kiện phản ứng của bước 1 không bị giới hạn cụ thể, miễn là polytrimetylen ete glycol được điều chế từ 1,3-propandiol trong các điều kiện phản ứng. Tốt hơn là, polytrimetylen ete glycol được điều chế bằng cách thực hiện quá trình đa trùng ngưng của 1,3-propandiol bằng cách sử dụng chất xúc tác đa trùng ngưng.

Cụ thể là, chất xúc tác đa trùng ngưng này được chọn từ nhóm bao gồm các axit Lewis, các axit Bronsted, các siêu axit, và các hỗn hợp của chúng. Tốt hơn nữa là, chất xúc tác này được chọn từ nhóm bao gồm các axit vô cơ, axit sulfonic hữu cơ, các đa axit khác loại, và các muối kim loại. Tốt nhất là, chất xúc tác này được chọn từ nhóm bao gồm axit sulfuric, axit flosulfonic, axit phosphorơ, axit p-toluensulfonic, axit benzensulfonic, axit phosphotungstic, axit phosphomolybdenic, axit triflometansulfonic, axit 1,1,2,2-tetrafluoro-ethansulfonic, axit 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropanesulfonic, bismut triflat, ytri triflat, yterbi triflat, neodim triflat, lantan triflat, scandi triflat, và ziricon triflat. Chất xúc tác này cũng được chọn từ nhóm bao gồm zeolit, nhôm oxit được flo hóa, silic oxit được xử lý bằng axit, silic oxit-nhôm oxit được xử lý bằng axit, các đa axit khác loại, và các đa axit khác loại được củng cố trên ziricon oxit, titan oxit, nhôm oxit, và/hoặc silic oxit. Tốt hơn nữa là, axit sulfuric được sử dụng làm chất xúc tác đa trùng ngưng.

Chất xúc tác này tốt hơn là được sử dụng tại nồng độ nằm trong khoảng từ 0,1 % khối lượng đến 20 % khối lượng, và tốt hơn nữa là, nằm trong khoảng từ 1 % khối lượng đến 5 % khối lượng, dựa trên khối lượng của hỗn hợp phản ứng.

Ngoài ra, quá trình đa trùng ngưng này tốt hơn là được thực hiện tại nhiệt độ từ 150°C đến 250°C, và tốt hơn nữa là, tại nhiệt độ từ 160°C đến 220°C. Ngoài ra, phản ứng này tốt hơn là được thực hiện trong sự có mặt của khí trơ, và tốt hơn là, trong điều kiện khí nitơ.

Sau quá trình polyme hóa ngưng tụ, phản ứng thủy phân có thể còn được thực hiện để loại bỏ axit mà liên kết với polytrimetylen ete glycol. Ngoài ra, phản ứng thủy phân này có thể được theo sau bởi phản ứng trung hòa.

Bước chưng cất (bước 2)

Bước 2 của sáng chế là bước loại bỏ các sản phẩm phụ khác nhau và các oligome khối lượng phân tử thấp bằng cách chưng cất sản phẩm của bước 1.

Như mô tả trên đây, khi polytrimetylen ete glycol được chưng cất bằng cách giữ nó ở nhiệt độ cao trong thời gian dài, thì vấn đề về sự oxy hóa nhiệt có thể nảy sinh, và do đó, sáng chế được đặc trưng ở chỗ quá trình tinh chế được thực hiện ở nhiệt độ tương đối thấp trong thời gian ngắn.

Cuối cùng, quá trình chưng cất tốt hơn là được thực hiện bằng kỹ thuật bay hơi

màng mỏng, bay hơi màng rơi hoặc bay hơi đường dẫn ngắn, trong đó thiết bị bay hơi màng mỏng, thiết bị bay hơi màng rơi, hoặc thiết bị bay hơi đường dẫn ngắn lần lượt được sử dụng. Trong quá trình chưng cất, hỗn hợp cần được tách được điều chế bên trong màng mỏng để làm tăng diện tích bề mặt mà sẽ tiếp xúc với nguồn nhiệt. Ví dụ trong trường hợp bay hơi màng mỏng, hỗn hợp được đưa vào trong thiết bị bay hơi màng mỏng tạo thành màng mỏng trên vách trong của thiết bị bay hơi màng mỏng này bởi lực vật lý (ví dụ, cần gạt), và làm nóng tại môi trường thích hợp được áp dụng cho chúng nhờ nguồn nhiệt (ví dụ, môi trường gia nhiệt) để thực hiện quá trình chưng cất. Khi áp suất bên trong của thiết bị bay hơi màng mỏng được giảm, thì áp suất hơi của nguyên liệu được giảm, và do đó ưu điểm là quá trình bay hơi diễn ra tại nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi ban đầu của nó. Ngoài ra, thiết bị ngưng tụ để thu hồi các nguyên liệu bay hơi có thể được trang bị bên trong thiết bị bay hơi màng mỏng này.

Ngoài ra, khi quá trình chưng cất được sử dụng, thì ưu điểm là hỗn hợp cần được tách có thể được sử dụng liên tục. Cụ thể là, hỗn hợp cần được tách này có thể được liên tục đưa vào trong phần bên trên của thiết bị bay hơi, và hỗn hợp đã tinh chế có thể được thu hồi ở phần bên dưới của thiết bị bay hơi này.

Trong khi đó, trong sáng chế, đối với quá trình chưng cất, sản phẩm của bước 1 được chưng cất trong các điều kiện nhiệt độ bằng từ 150°C đến 250°C và áp suất bằng từ 0,133 Pa (0,001 torr) đến 266,645 Pa (2,0 torr).

Nhiệt độ này là nhiệt độ cho quá trình chưng cất, và có thể được kiểm soát thông qua nguồn nhiệt (ví dụ, môi trường gia nhiệt) mà được trang bị trong vách ngoài của thiết bị bay hơi. Khi nhiệt độ này thấp hơn 150°C, thì có vấn đề là hiệu quả của quá trình chưng cất không đáng kể, và do đó khó để loại bỏ các sản phẩm phụ khác nhau và các oligome khối lượng phân tử thấp. Khi nhiệt độ này cao hơn 250°C, thì có vấn đề là sự oxy hóa nhiệt của polytrimetylen ete glycol có thể xảy ra. Tốt hơn là, nhiệt độ này là cao hơn hoặc bằng 160°C, hoặc hơn hoặc bằng 170°C, và thấp hơn hoặc bằng 240°C, thấp hơn hoặc bằng 230°C, hoặc thấp hơn hoặc bằng 220°C.

Ngoài ra, áp suất này là áp suất bên trong của thiết bị bay hơi để hạ thấp áp suất hơi của nguyên liệu cần được tách này, và có thể được kiểm soát thông qua, ví dụ, bơm chân không được kết nối với bên trong của thiết bị bay hơi. Khi áp suất này thấp hơn 0,133 Pa (0,001 torr), thì có vấn đề là khó duy trì áp suất, và áp suất hơi của mỗi nguyên

liệu bị giảm quá mức để giảm hiệu quả tách. Ngoài ra, khi áp suất cao hơn 266,645 Pa (2,0 torr), thì có vấn đề là áp suất hơi của mỗi nguyên liệu bị giảm nhẹ để giảm hiệu quả tách. Tốt hơn là, áp suất này là cao hơn hoặc bằng 0,667 Pa (0,005 torr), hoặc cao hơn hoặc bằng 1,333 Pa (0,01 torr), và thấp hơn hoặc bằng 199,984 Pa (1,5 torr), thấp hơn hoặc bằng 133,332 Pa (1,0 torr), thấp hơn hoặc bằng 119,990 Pa (0,9 torr), thấp hơn hoặc bằng 106,658 Pa (0,8 torr), thấp hơn hoặc bằng 93,326 Pa (0,7 torr), thấp hơn hoặc bằng 79,993 Pa (0,6 torr), thấp hơn hoặc bằng 66,661 Pa (0,5 torr), thấp hơn hoặc bằng 53,329 Pa (0,4 torr), thấp hơn hoặc bằng 39,997 Pa (0,3 torr), thấp hơn hoặc bằng 26,664 Pa (0,2 torr), hoặc thấp hơn hoặc bằng 13,332 Pa (0,1 torr).

Trong khi đó, các sản phẩm phụ khác nhau và các oligome khối lượng phân tử thấp được bay hơi trong máy bay hơi có thể được xả ra từ phần bên dưới của thiết bị bay hơi thông qua máy ngưng tụ, nhờ đó thu hồi một cách riêng rẽ hỗn hợp đã tinh chế còn lại.

Có hiệu quả là các sản phẩm phụ khác nhau và các oligome khối lượng phân tử thấp được loại bỏ khỏi polytrimetylen ete glycol đã tinh chế được điều chế bằng phương pháp điều chế được mô tả trên đây theo sáng chế.

Do hiệu quả trên đây, polytrimetylen ete glycol đã tinh chế này có sự phân bố khối lượng phân tử hẹp và hàm lượng giảm các oligome khối lượng phân tử thấp và các sản phẩm phụ khác nhau, so với sản phẩm của bước 1, và hơn nữa, có sự biến thiên nhỏ ở khối lượng phân tử trung bình số của polytrimetylen ete glycol đã tinh chế.

Như trong phần ví dụ được mô tả dưới đây, khi polytrimetylen ete glycol được điều chế trong bước 1 được chia thành lượng định trước để điều chế một số mẫu, và các mẫu này được phân tích, thì có sự biến thiên lớn về khối lượng phân tử trung bình số giữa các mẫu, trong khi đó quá trình chưng cất của bước 2 đã làm giảm đáng kể sự biến thiên giữa các mẫu.

Do đó, trong sáng chế này, các sản phẩm phụ khác nhau có thể được loại bỏ và polytrimetylen ete glycol có khối lượng phân tử trung bình số đồng đều có thể được điều chế.

Hiệu quả của sáng chế

Như được mô tả trên đây, polytrimetylen ete glycol và phương pháp điều chế

polytrimetylen ete glycol này theo sáng chế được đặc trưng ở chỗ các sản phẩm phụ khác nhau và các oligome có thể được loại bỏ một cách hiệu quả khỏi sản phẩm polytrimetylen ete glycol mà không tiếp xúc với nhiệt độ cao trong thời gian dài, và do đó, sự biến thiên khối lượng phân tử có thể được giảm do loại bỏ các sản phẩm phụ khác nhau và các oligome khối lượng phân tử thấp.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, các ví dụ được ưu tiên sẽ được cung cấp để nhằm hiểu biết rõ hơn về sáng chế. Tuy nhiên, các ví dụ sau đây chỉ nhằm mục đích minh họa, và phạm vi của sáng chế không được dự định bị giới hạn bởi các ví dụ này.

Ví dụ

(Bước 1)

Bình phản ứng được bọc kép dung tích 20 L được nạp 1,3-propandiol (15 kg) và axit sulfuric (150 g), và được gia nhiệt tại $166 \pm 1^\circ\text{C}$ trong nitơ trong 35 giờ để điều chế polyme, và các sản phẩm phụ được loại bỏ thông qua máy ngưng tụ trên. Độ nhớt của polyme được điều chế được đo là 2300 cps (tại 25°C). Sau đó, nước khử ion (5 kg) được bổ sung, và hỗn hợp được tạo thành được giữ trong nitơ tại 95°C trong 4 giờ để thủy phân este axit được tạo thành trong quá trình polyme hóa. Sau quá trình thủy phân, 124 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ trong 1000 mL nước khử ion được bổ sung, và hỗn hợp này được gia nhiệt tại 80°C trong khi khuấy trong dòng nitơ. Quá trình trung hòa được tiếp diễn trong 3 giờ, và sau đó, sản phẩm được sấy tại 110°C trong điều kiện áp suất giảm trong 2 giờ, và được lọc bằng cách sử dụng thiết bị lọc Nutche để thu được tổng cộng 8,7 kg sản phẩm polytrimetylen ete glycol.

Mỗi 1 kg của chín mẫu (# 1~9) được điều chế bằng cách chia nhỏ sản phẩm trên đây, và các tính chất vật lý sau đây được đo lần lượt cho các mẫu.

(1) OHV và khối lượng phân tử trung bình nhóm cuối (M_n)

6 g polytrimetylen ete glycol được điều chế trong ví dụ và 15 mL chất phản ứng axetyl hóa (axetic anhydrit/ pyridin = 10/40 % thể tích) được đưa vào trong bình thót cổ 100 mL, và được phản ứng tại 100°C trong 30 phút trong điều kiện hồi lưu. Sau khi phản ứng, hỗn hợp này được làm mát tại nhiệt độ phòng, và 50 mL nước tinh khiết được cho vào trong đó. Chất phản ứng tạo thành được cho qua phản ứng chuẩn độ bằng KOH

có nồng độ bình thường là 0,5 bằng cách sử dụng máy chuẩn độ tự động (nhà sản xuất: metronome, Titrino 716). OHV được tính theo phương trình toán học 1 sau đây.

Phương trình toán học 1

$$\text{OHV} = 56,11 \times 0,5 \times (A - B) / \text{lượng cấp mẫu}$$

trong đó

56,11 là khối lượng phân tử của KOH,

0,5 là nồng độ bình thường của KOH,

A là lượng phân tán của dung dịch NaOH được sử dụng trong thử nghiệm trống, và

B là lượng phân tán của dung dịch NaOH được sử dụng trong chuẩn độ mẫu.

OHV đo được được chuyển đổi thành khối lượng phân tử trung bình nhóm cuối (Mn) theo phương trình toán học 2 sau đây.

Phương trình toán học 2

$$\text{Mn} = (56,11 \times 2 / \text{OHV}) \times 1000$$

trong đó

56,11 là khối lượng phân tử của KOH, và

2 là số lượng các nhóm chức của PO3G.

(2) Sự phân bố khối lượng phân tử (Mw/Mn) và hàm lượng oligome (% khối lượng)

Polytrimetylen ete glycol được điều chế trong ví dụ được hòa tan tại nồng độ là 1% khối lượng trong THF (tetrahydrofuran), và khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) và khối lượng phân tử trung bình số (Mn) được tính bằng kỹ thuật sắc ký thẩm gel (nhà sản xuất: WATERS, kiểu: Alliance, máy phát hiện: 2414 RI Detector, cột: Strygel HR 0,5/ 1/ 4) sử dụng polyetylen glycol làm nguyên liệu chuẩn. Từ Mw và Mn đo được, giá trị phân bố khối lượng phân tử và hàm lượng của các oligome khối lượng phân tử thấp có Mn thấp hơn hoặc bằng 400 được tính.

(3) Hàm lượng cacbonyl (giá trị cacbonyl; ppmw)

Polytrimetylen ete glycol được điều chế trong ví dụ được hòa tan tại nồng độ là 1% khối lượng trong metanol, và được đo bằng kỹ thuật đo phổ UV (nhà sản xuất: Varian,

kiểu: Cary300). Hàm lượng cacbonyl được xác định theo số liệu hiệu chỉnh thu được bằng cách chuyển đổi độ hấp thụ cacbonyl đo được thành các dẫn xuất của 2,4-dinitrophenyl hydrazin theo nồng độ của chất chuẩn tham chiếu (butyl aldehyt).

(4) Hàm lượng PDO (1,3-propandiol) (% khối lượng)

Khoảng 0,5 g polytrimetylen ete glycol được điều chế trong ví dụ được hòa tan trong 10 mL metanol, và được đo bằng kỹ thuật sắc ký khí (kiểu: agilent 7890, cột: DB-WAX). Khoảng 1 g 1,3-PDO được hòa tan trong 10 mL metanol, và được pha loãng thêm theo các nồng độ, và được đo bằng cách sử dụng chất chuẩn tham chiếu để tính hàm lượng 1,3-PDO trong polytrimetylen ete glycol.

Các kết quả được trình bày trong bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9
OHV	52,56	52,07	54,11	56,00	54,96	52,41	56,62	55,89	56,19
Khối lượng phân tử trung bình nhóm cuối (Mn)	2135	2155	2074	2004	2042	2141	1982	2008	1997
Độ phân tán	2,1	2,0	2,1	2,2	2,1	2,1	2,3	2,2	2,2
Giá trị cacbonyl (ppmw)	340	320	380	400	380	360	430	380	390
Hàm lượng PDO (% khối lượng)	0,05	0,04	0,055	0,07	0,065	0,05	0,09	0,08	0,09
Hàm lượng oligome (% khối lượng)	0,8	0,7	0,9	1,8	1,6	2,4	3,5	2,9	3,2

Như được trình bày trong bảng 1, khẳng định rằng mặc dù các polytrimetylen ete glycol được điều chế theo cùng cách, nhưng sự phân bố của mỗi thành phần được cục bộ hóa do sự khác nhau về tính phân cực giữa polytrimetylen ete glycol, và 1,3-propandiol và oligome. Cụ thể là, khối lượng phân tử trung bình số thể hiện sự biến thiên lên đến 175 Dalton, và sự phân bố khối lượng phân tử cũng khác đối với mỗi mẫu.

(Bước 2)

Quá trình tinh chế mỗi mẫu được điều chế ở bước 1 được thực hiện bằng cách sử dụng thiết bị bay hơi màng mỏng quy mô phòng thí nghiệm. Chi tiết là, thiết bị bay hơi màng mỏng này là kiểu VKL-70-4 được sản xuất bởi VTA, là một loại của quá trình chưng cất đường dẫn ngắn, trong đó thiết bị ngưng tụ được cài đặt bên trong cột chưng

cát và đường kính bay hơi và diện tích bề mặt lần lượt là 70 mm và 0,04 m². Khi vỏ bọc cột chưng cất được đặt tại nhiệt độ thích hợp bởi hệ thống dầu nóng và mức chân không bằng khoảng 0,133 Pa (0,001 torr) đến 13,332 Pa (0,1 torr) được tạo thành bên trong cột này bằng bơm chân không, thì mỗi mẫu trong số các mẫu được điều chế trước đó được đưa vào trong phần bên trên của quá trình chưng cất tại tốc độ cấp thích hợp. Đồng thời, polytrimetylen ete glycol tạo thành màng mỏng có độ dày đồng đều bên trong cột bởi máy khuấy cơ học được trang bị cần gạt. Các nguyên liệu khối lượng phân tử thấp bay hơi được ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ bên trong và được xả theo hướng sản phẩm chưng cất, và polytrimetylen ete glycol đã tinh chế được xả dưới dạng cặn.

Các điều kiện bay hơi màng mỏng được áp dụng cho mỗi mẫu là như trong bảng 2 sau đây, và do đó, các tính chất vật lý của polytrimetylen ete glycol đã tinh chế được xả được đo theo cùng cách như trong bước 1, và các kết quả được trình bày trong bảng 2 sau đây.

Bảng 2

Mẫu cấp	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
Tốc độ cấp (kg/giờ)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Nhiệt độ bay hơi (°C)	150	160	170	180	190	200	210	220
Nhiệt độ thiết bị ngưng tụ (°C)	35	35	35	35	40	40	40	40
Mức chân không (torr)	0,01	0,02	0,03	0,05	0,05	0,07	0,08	0,1
Chất chưng cất (% khối lượng)	0,8	0,9	1,4	1,6	1,5	1,3	1,7	1,7
Cặn (% khối lượng)	99,2	99,1	98,6	98,4	98,5	98,7	98,3	98,3
OHV	52,05	51,67	51,71	51,29	51,52	51,20	50,89	51,13
Khối lượng phân tử trung bình nhóm cuối (Mn)	2156	2172	2170	2188	2178	2192	2205	2195
Độ phân tán	2,0	1,95	1,95	1,9	1,9	1,9	1,85	1,8
Giá trị cacbonyl (ppmw)	110	90	62	70	55	65	38	36
Hàm lượng PDO (ppmw)	52	37	32	34	20	N.D.	N.D.	N.D.
Hàm lượng oligome (% khối lượng)	0,48	0,43	0,18	0,14	0,15	0,12	0,09	0,1

Như được trình bày trong bảng 2, khẳng định rằng khi quy trình bay hơi màng

mỏng được áp dụng, thì hàm lượng oligome và PDO được giảm, và sự biến thiên của khối lượng phân tử trung bình số của polytrimetylen ete glycol được giảm đến thấp hơn hoặc bằng 50 dalton. Ngoài ra, các giá trị cacbonyl thể hiện hàm lượng aldehyt cũng được giảm đáng kể, chỉ ra rằng lượng dư các sản phẩm phụ của quá trình phản ứng cũng được giảm đáng kể.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Polytrimetylen ete glycol có sự phân bố khối lượng phân tử (M_w/M_n), được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel sử dụng polyetylen glycol làm nguyên liệu chuẩn, nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,1, trong đó hàm lượng của các oligome có khối lượng phân tử trung bình số thấp hơn 400, được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm gel sử dụng polyetylen glycol làm nguyên liệu chuẩn, là thấp hơn hoặc bằng 0,5 % khối lượng.

2. Polytrimetylen ete glycol theo điểm 1, trong đó hàm lượng của 1,3-propandiol là thấp hơn hoặc bằng 100 ppmw.

3. Polytrimetylen ete glycol theo điểm 1, trong đó hàm lượng của aldehyt là thấp hơn hoặc bằng 300 ppmw.

4. Polytrimetylen ete glycol theo điểm 1, trong đó khối lượng phân tử trung bình số của polytrimetylen ete glycol, được đo bằng phân tích nhóm cuối, nằm trong khoảng từ 400 đến 4.000.

5. Phương pháp điều chế polytrimetylen ete glycol theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

điều chế sản phẩm chứa polytrimetylen ete glycol bằng cách polyme hóa 1,3-propandiol (bước 1); và

điều chế polytrimetylen ete glycol đã tinh chế bằng cách chưng cất sản phẩm trong các điều kiện nhiệt độ từ 150°C đến 250°C và áp suất từ 0,133 Pa (0,001 torr) đến 266,645 Pa (2,0 torr) (bước 2).

6. Phương pháp điều chế polytrimetylen ete glycol theo điểm 5, trong đó nhiệt độ của bước 2 là cao hơn hoặc bằng 160°C và thấp hơn hoặc bằng 220°C.

7. Phương pháp điều chế polytrimetylen ete glycol theo điểm 5, trong đó áp suất của bước 2 là cao hơn hoặc bằng 0,667 Pa (0,005 torr) và thấp hơn hoặc bằng 13,332 Pa (0,1 torr).

8. Phương pháp điều chế polytrimetylen ete glycol theo điểm 5, trong đó quá trình chưng cất của bước 2 là quá trình bay hơi màng mỏng, quá trình bay hơi màng rơi, hoặc quá trình bay hơi đường dẫn ngắn.