



(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)



1-0040160

(51)¹⁹ C08G 63/181; C08G 63/85; C08K 3/34; (13) B
C08G 63/82

(21) 1-2019-07368

(22) 17/07/2017

(86) PCT/EP2017/068057 17/07/2017

(87) WO2019/015745 24/01/2019

(45) 25/06/2024 435

(43) 25/06/2020 387

(73) TECHNIP ZIMMER GMBH (DE)

Friesstraße 20, 60388 Frankfurt am Main, Germany

(72) SEIDEL, Eckhard (DE); LINKE, Rainer (DE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) QUY TRÌNH TẠO RA POLYESTE

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tạo ra polyeste bao gồm phản ứng của axit đicarboxylic với butandiol với sự có mặt của chất xúc tác, trong đó trong quy trình này nhôm silicat được sử dụng, cũng như mô tả việc sử dụng nhôm silicat trong quy trình như vậy.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp tạo ra polyeste, cụ thể là từ axit đicarboxylic và butandiol, trong đó nhôm silicat được sử dụng, cũng như việc sử dụng nhôm silicat trong quy trình như vậy.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

EP 0698050 A1 đề cập đến phương pháp tạo ra polytetrahydrofuran, trong đó tetrahydrofuran (THF) và chất xúc tác zeolit được sử dụng.

DE000019638549A1 mô tả việc sử dụng chất xúc tác zeolit dùng cho quá trình đa trùng ngưng polyetyleneterephtalat. Tuy nhiên, tài liệu này không đề cập đến các polyeste trên cơ sở butandiol (BD) và axit đicarboxylic.

Ấn phẩm: Devroede, J. (2007), Study of the THF formation during TPA-based synthesis of PBT, Eindhoven: Technische Universit  t Eindhoven DOI: 10.6100/IR630627 thể hiện kết quả của các thử nghiệm của polybutyleneterephtalat (PBT) trong đó nhôm silicat có tác dụng làm chất đồng xúc tác cùng với tetrabutyl orthotitanat trong quá trình este hóa axit terephtalic (TPA) và quá trình chuyển hóa este của dimetylteterephtalat (DMT) bằng BD. Mặc dù nhôm silicat thể hiện tác dụng xúc tác có hiệu quả và khử THF trong quá trình chuyển hóa este, nhưng lại không có hoạt tính xúc tác bất kỳ mà đã tạo ra một lượng lớn THF trong phản ứng este hóa.

Việc tổng hợp polyeste bằng cách sử dụng axit đicarboxylic và BD với sự có mặt của chất xúc tác thường được thực hiện với các bước xử lý este hóa, đa trùng ngưng sơ bộ, đa trùng ngưng, trước khi tháo polyme nóng chảy và tạo hạt.

Trong quá trình este hóa, axit đicarboxylic và BD tạo ra este với sự có mặt của chất xúc tác. Các tiền sản phẩm này được chuyển hóa thành polyme thành phẩm ở các bước xử lý tiếp theo như nêu trên.

Trong toàn bộ quy trình này, nhưng đặc biệt là trong phản ứng este hóa, sự tạo ra THF từ BD xảy ra như một phản ứng phụ. Phản ứng này được xúc tác bởi axit và do đó có hiệu quả như một phản ứng song song với phản ứng este hóa, cụ

thể trong giai đoạn đầu của quá trình este hóa, trong đó vẫn còn một lượng lớn axit dicarboxylic tự do. Sự tạo ra THF làm tăng mức tiêu thụ BD trong quy trình sản xuất polyeste và dẫn đến các chi phí bổ sung đối với việc tách ra khỏi nước ngưng tụ, xử lý thành các thương phẩm hoặc loại bỏ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình tạo ra polyeste bằng cách sử dụng axit dicarboxylic và butandiol mà tránh được các nhược điểm nêu trên.

Điều đó đạt được bởi sáng chế như được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ độc lập. Các phương án được ưu tiên của sáng chế được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ phụ thuộc.

Quy trình tạo ra polyeste theo sáng chế bao gồm phản ứng của axit dicarboxylic với butandiol với sự có mặt của chất xúc tác, trong đó trong quy trình này nhôm silicat được sử dụng. Nhờ phản ứng của axit dicarboxylic và butandiol với sự có mặt của chất xúc tác, polyeste được tạo ra. Bằng cách sử dụng nhôm silicat trong quy trình tạo ra polyeste này, sự tạo ra THF từ butandiol và các nhược điểm liên quan tới nó có thể được giảm. Nhôm silicat có thể có mặt trong phản ứng này để tạo ra polyeste ngay từ giai đoạn đầu.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một phương án, quy trình tạo ra polyeste này bao gồm các bước este hóa, đa trùng ngưng sơ bộ và đa trùng ngưng, trước khi tháo polyme nóng chảy và tạo hạt. Chúng là các bước thông thường để tạo ra polyeste từ axit dicarboxylic và butandiol nhờ đó người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này biết được nguyên liệu và các tham số để thực hiện các bước này. Nhôm silicat có thể có mặt trong đặc biệt trong bước este hóa, ví dụ ở thời điểm bắt đầu của bước este hóa.

Như nêu trên, trong quy trình tạo ra polyeste này, nhôm silicat được sử dụng. Nhôm silicat là các hợp chất có hàm lượng khác nhau của Al_2O_3 và SiO_2 . Silic được bao quanh bởi bốn nguyên tử oxy ở dạng tứ diện, trong khi Al được bố trí ở dạng khối đa diện tám mặt. Nhôm silicat là hợp chất mà trong đó Al cũng

nằm ở vị trí Si và được liên kết phối trí bởi bốn nguyên tử oxy. Ví dụ về nhôm silicat là zeolit, trong đó theo một phương án, nhôm silicat có thể là zeolit loại 4A.

Nhôm silicat có thể có công thức $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Theo một phương án tiếp theo, nhôm silicat có kích thước lỗ rỗng khoảng 4Å và/hoặc nhôm silicat có thể có cỡ hạt d_{50} nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5µm. Kích thước lỗ rỗng và cỡ hạt là các tham số thông thường trong lĩnh vực nhôm silicat/zeolit do đó chúng có thể xác định được theo cách thông thường trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Theo một phương án, nhôm silicat có thể là nhôm silicat tổng hợp và/hoặc kết tinh.

Nhôm silicat có thể được cung cấp ở dạng bột, và đặc biệt nó có thể được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng để tạo ra polyeste ở dạng bột.

Với nhôm silicat nêu trên, lượng THF có thể được làm giảm một cách hiệu quả, mà đã được tạo ra trong quy trình tạo ra polyeste từ axit dicarboxylic và butandiol.

Như nêu trên, trong quy trình tạo ra polyeste này chất xúc tác được sử dụng dùng để xúc tác phản ứng giữa axit dicarboxylic và butandiol. Đặc biệt, chất xúc tác này có thể là tetrabutyl orthotitanat.

Trong quy trình tạo ra polyeste nêu trên, axit dicarboxylic được sử dụng. Có thể sử dụng một axit dicarboxylic hoặc hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều axit carboxylic khác nhau.

Theo một phương án, axit dicarboxylic này có thể là axit dicarboxylic thơm có một hoặc hai nhân thơm, đặc biệt là axit terephthalic, axit isophthalic, và axit naphthalen dicarboxylic. Axit dicarboxylic này còn có thể là axit dicarboxylic béo có 2 tới 16 nguyên tử cacbon, đặc biệt là axit succinic, axit glutaric, axit adipic, và axit suberic.

Hàm lượng của nhôm silicat có thể nằm trong khoảng từ 100 đến 1000ppm liên quan tới sản phẩm polyme thành phẩm.

Tỷ lệ giữa nồng độ chất xúc tác và nồng độ nhôm silicat có thể nằm trong khoảng từ 2:1 đến 1:40 tính theo ppm.

Như nêu trên, quy trình tạo ra polyeste từ phản ứng của axit đicarboxylic với butandiol có thể được thực hiện trong các bước este hóa, đa trùng ngưng sơ bộ và đa trùng ngưng.

Theo một phương án, bước este hóa có thể được thực hiện bằng cách sử dụng ít nhất một tham số trong số các tham số sau:

tỷ lệ mol giữa axit đicarboxylic và butandiol nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5;

hiệu suất este hóa nằm trong khoảng từ 165°C đến 260°C nhưng phải thấp hơn hiệu suất do nhiệt của axit đicarboxylic;

áp suất nằm trong khoảng từ 1200mbar (120000Pa) đến 200mbar (20000Pa);

nồng độ chất xúc tác nằm trong khoảng từ 25ppm đến 200ppm liên quan tới sản phẩm cuối; và

nồng độ của nhôm silicat nằm trong khoảng từ 100 đến 1000ppm liên quan tới sản phẩm cuối.

Bước este hóa có thể được thực hiện đặc biệt là bằng cách áp dụng tất cả các tham số nêu trên.

Theo một phương án, bước đa trùng ngưng sơ bộ có thể được thực hiện bằng cách sử dụng ít nhất một tham số trong số các tham số sau:

hiệu suất nằm trong khoảng từ 230°C đến 260°C, nhưng phải thấp hơn hiệu suất do nhiệt của axit đicarboxylic; và

áp suất nằm trong khoảng từ 600mbar (60000Pa) đến 20mbar (2000Pa).

Đặc biệt là, bước đa trùng ngưng sơ bộ có thể được thực hiện bằng cách áp dụng đồng thời các tham số trên.

Theo một phương án, bước đa trùng ngưng có thể được thực hiện bằng cách sử dụng ít nhất một tham số trong số các tham số sau:

hiệu suất nằm trong khoảng từ 235°C đến 265°C nhưng phải thấp hơn hiệu suất do nhiệt của axit đicarboxylic; và

áp suất có thể là < 1mbar (100Pa).

Đặc biệt là, bước đa trùng ngưng có thể được thực hiện bằng cách áp dụng đồng thời các tham số trên.

Sáng chế cũng mô tả việc sử dụng nhôm silicat trong quy trình tạo ra polyeste bao gồm phản ứng của axit đicarboxylic với butandiol với sự có mặt của

chất xúc tác, trong đó quy trình và các hợp chất được trong quy trình này là được xác định như trên.

Theo sáng chế này, đặc biệt là theo các phương án nêu trên, một vài ưu điểm có thể đạt được. Việc sử dụng nhôm silicat, đặc biệt là như nêu trên, làm giảm sự tạo ra THF một cách đáng kể mà không làm ảnh hưởng đến chất xúc tác và hoạt tính xúc tác của nó đối với các quá trình este hóa, đa trùng ngưng sơ bộ và đa trùng ngưng. Nhờ vậy, hạ thấp một cách đáng kể tỷ lệ mol giữa axit dicarboxylic và sự tạo ra THF và sự cạn kiệt BD có thể được áp dụng mà không sợ rằng quy trình đa trùng ngưng bị chấm dứt sớm do sự tạo ra THF và sự cạn kiệt BD và độ nhớt đích được mong muốn của polyme không đạt được. Quy trình este hóa có thể được kiểm soát theo cách thức sao cho từ một lượng lớn của các axit dicarboxylic BD, các monoeste và các monoeste oligome được tạo ra thể hiện hoạt tính phản ứng cao một cách đáng kể trong quá trình tạo mạch polyeste và làm xúc tiến quy trình một cách đáng kể. Trái lại, axit dicarboxylic-BD-diester hoặc diester oligome được tạo ra có mức dư BD cao cần thiết cho nhiều bước trans-este hóa để loại bỏ BD dư thừa.

Hơn nữa, mức tiêu thụ BD có thể được tối ưu hóa đối với polybutylen terephthalat (PBT), polybutylen adipat terephthalat (PBAT) và polybutylen suxinat (PBS). Lượng sản phẩm phụ được làm giảm, quy trình này có thể được thực hiện nhanh chóng hơn và hệ thống thiết bị có tính linh hoạt cao.

Sáng chế sẽ được minh họa bởi các ví dụ và ví dụ so sánh sau đây, nhưng với lưu ý rằng các ví dụ và ví dụ so sánh này được đưa ra không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

1265,5g TPA (axit terephthalic) và 1352,8g axit adipic, 266,1g butandiol, 1,29g chất xúc tác Tyzor TnBT (Dorf Ketal), chất xúc tác thương phẩm tetrabutyl orthotitanat (50ppm Ti tính theo sản phẩm cuối)—1,82g bột nhôm silicat có cỡ hạt d_{50} nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 μ m (500 ppm tính theo sản phẩm cuối) được điều chế, ví dụ, từ KÖSTROLITH® 4AP-TR có công thức $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$.

n H₂O, zeolit loại 4A có kích thước lỗ rỗng 4Å, được xử lý 55 phút trong giai đoạn este hóa, trong khi áp suất đích là 600mbar (60000Pa) đã đạt được 10 phút sau khi bắt đầu. Phản ứng este hóa, việc tách nước, được bắt đầu ở nhiệt độ 173°C (giọt chung cất đầu tiên) và được tăng tới khi kết thúc quá trình este hóa ở 220°C.

Trong quá trình este hóa này, sản phẩm chưng cất với lượng 727,9g chứa THF với lượng là 83,7g đã được tạo ra.

Sản phẩm cuối được tính theo các monome trên cơ sở xem xét cấu trúc polyme lý thuyết và sự phân bố monome về mặt thống kê. Ví dụ 1 dựa trên cơ sở 3645g sản phẩm cuối.

Ví dụ so sánh 1

Quy trình giống như quy trình nêu trong Ví dụ 1 được thực hiện chỉ khác là nhôm silicat không được sử dụng.

Lượng sản phẩm chưng cất là 996g, chứa THF với lượng là 278,2g.

Khi so sánh lượng THF của Ví dụ 1 với lượng THF của Ví dụ so sánh 1, đã thấy rằng bằng cách sử dụng nhôm silicat trong quy trình tạo ra polyeste từ axit dicarboxylic và butandiol, hàm lượng của THF được tạo ra có thể thấp một cách đáng kể.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình tạo ra polyeste bao gồm phản ứng của axit đicarboxylic với butandiol với sự có mặt của chất xúc tác, trong đó trong quy trình này nhôm silicat được sử dụng, khác biệt ở chỗ, nhôm silicat là zeolit loại 4A và có công thức $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm các bước este hóa, đa trùng ngưng sơ bộ và đa trùng ngưng.
3. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nhôm silicat có cỡ hạt d_{50} nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 μm .
4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nhôm silicat là nhôm silicat tổng hợp và/hoặc kết tinh.
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất xúc tác là tetrabutyl orthotitanat.
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó axit đicarboxylic là axit đicarboxylic thơm có một hoặc hai nhân thơm hoặc axit đicarboxylic béo có 2 tới 16 nguyên tử cacbon.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó tỷ lệ giữa nồng độ chất xúc tác và nồng độ nhôm silicat nằm trong khoảng từ 2:1 đến 1:40.
8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước este hóa được thực hiện bằng cách sử dụng ít nhất một tham số trong số các tham số sau: tỷ lệ mol giữa axit đicarboxylic và butandiol nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1,5; nhiệt độ este hóa nằm trong khoảng từ 165°C đến 260°C nhưng phải thấp hơn nhiệt độ thoái biến do nhiệt của axit đicarboxylic;

áp suất nằm trong khoảng từ 1200mbar (120000Pa) đến 200mbar (20000Pa);
nồng độ chất xúc tác nằm trong khoảng từ 25ppm đến 200ppm liên quan tới sản phẩm cuối; và
nồng độ của nhôm silicat nằm trong khoảng từ 100 đến 1000ppm liên quan tới sản phẩm cuối.

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước đa trùng ngưng sơ bộ được thực hiện bằng cách sử dụng ít nhất một tham số trong số các tham số sau:

hiệu độ nằm trong khoảng từ 230°C đến 260°C, nhưng phải thấp hơn hiệu độ thoái biến do hiệu của axit đicarboxylic; và
áp suất nằm trong khoảng từ 600mbar (60000Pa) đến 20mbar (2000Pa).

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó bước đa trùng ngưng được thực hiện bằng cách sử dụng ít nhất một tham số trong số các tham số sau:

hiệu độ nằm trong khoảng từ 235°C đến 265°C nhưng phải thấp hơn hiệu độ thoái biến do hiệu của axit đicarboxylic; và
áp suất < 1mbar (100Pa).