

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202490294** (13) **A2**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**(43) Дата публикации заявки
2024.06.28(51) Int. Cl. *C07C 67/03* (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01)
C08J 11/24 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2018.09.13**(54) ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ**(31) **15/706,484**

(72) Изобретатель:

(32) **2017.09.15****Эссадам Адель, Эссадам Фарес (CA)**(33) **US**

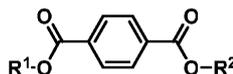
(74) Представитель:

(62) **202090520; 2018.09.13****Медведев В.Н. (RU)**

(71) Заявитель:

9449710 КАНАДА ИНК. (CA)

(57) Настоящее изобретение относится к получению сложных эфиров терефталевой кислоты формулы (I), которые получают посредством деполимеризации полиэтилентерефталата (PET) или поли(этиленгликоль-со-1,4-циклогександиметанолтерефталата). Процесс деполимеризации включает введение в контакт полиэтилентерефталата или поли(этиленгликоль-со-1,4-циклогександиметанолтерефталата) с растворителем для набухания сложного полиэфира, спиртовым растворителем и субстехиометрическим количеством алкоксида. В формуле (I) R^1 и R^2 независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_6 -алкила, C_1 - C_6 -галоалкила, C_1 - C_6 -гидроксиалкила, необязательно замещенного C_3 - C_8 -циклоалкила, необязательно замещенного (C_1 - C_6 -алкил)(C_3 - C_8 -циклоалкила), необязательно замещенного арила и необязательно замещенного (C_1 - C_6 -алкил)(арила); при том условии, что один из R^1 и R^2 не представляет собой водород.

**202490294****A2****A2****202490294**

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

ОПИСАНИЕ

Перекрестная ссылка на родственную заявку

[0001] Настоящая патентная заявка испрашивает преимущество заявки на патент США № 15/706,484, поданной 15 сентября 2017 г., которая во всей своей полноте включена в настоящий документ посредством ссылки.

Область техники настоящего изобретения

[0002] Настоящее изобретение относится к получению сложноэфирных производных из сложных полиэфиров и, более конкретно, к получению сложных эфиров терефталевой кислоты из полиэтилтерефталата (PET) или поли(этиленгликоль-со-1,4-циклогександиметанолтерефталата) (PETG). Настоящее изобретение также относится к получению диметилтерефталата (DMT). Настоящее изобретение также относится к получению моноэтиленгликоля (MEG).

Уровень техники настоящего изобретения

[0003] Рынок бутылок из смолы на основе полиэтилтерефталата (PET) быстро растет по мере того, как смола на основе PET замещает стекло в бутылках и других контейнерах для газированных безалкогольных напитков, воды и пищевых продуктов.

[0004] Диметилтерефталат (DMT) используют, главным образом, в изготовлении полиэтилтерефталата (PET) для волокон, пленок, пластмассовых контейнеров и пластических материалов специального назначения.

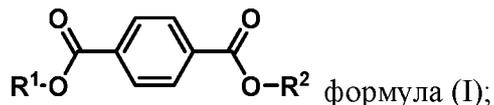
[0005] Наиболее крупный сектор сложных полиэфиров представляет собой рынок волокон, которые используют для изготовления одежды, бытовых текстильных материалов, таких как простыни и занавески, ковры и коврики, и промышленных изделий, таких как шинный корд, ремни безопасности, шланги и веревки. Пленку на основе PET используют в электротехнических изделиях, таких как диэлектрические металлические фольговые конденсаторы, а также для упаковки пищевых продуктов.

[0006] Рост рынка сложных полиэфиров не привел к росту спроса на DMT. Для большинства сортов сложного полиэфира, используемого в текстильных изделиях и

контейнерах для продуктов питания и напитков, оказывается более экономичным применение очищенной терефталевой кислоты, а не DMT.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

[0007] В настоящем документе раскрыт способ превращения сложного полиэфира, выбранного из группы, состоящей из полиэтилентерефталата и поли(этиленгликоль-со-1,4-циклогександиметанолтерефталата), в терефталат формулы (I):



причем R^1 и R^2 независимо выбраны из группы, которую состоящей из водорода, C_1 - C_6 -алкила, C_1 - C_6 -галоалкила, C_1 - C_6 -гидроксиалкила, необязательно замещенного C_3 - C_8 -циклоалкила, необязательно замещенного (C_1 - C_6 -алкил)(C_3 - C_8 -циклоалкила), необязательно замещенного арила и необязательно замещенного (C_1 - C_6 -алкил)(арила); при том условии, что один из R^1 и R^2 не представляет собой водород;

при этом способ включает введение сложного полиэфира в смесь, содержащую:

- (a) растворитель для набухания сложного полиэфира;
- (b) спиртовой растворитель; и
- (c) субстехиометрическое количество алкоксида.

[0001] Согласно некоторому варианту осуществления способа R^1 или R^2 представляет собой метил.

[0002] Согласно некоторому варианту осуществления способа спиртовой растворитель выбран из группы, состоящей из метанола, этанола, н-пропанола, изопропанола, трет-бутанола, этиленгликоля, глицерина, циклогексан-1,4-диилдиметанола, фенола, бензилового спирта и любых их комбинаций.

[0003] Согласно некоторому варианту осуществления способа спиртовой растворитель представляет собой метанол.

[0004] Согласно некоторому варианту осуществления способа растворитель для набухания сложного полиэфира выбран из группы, состоящей из неполярного растворителя, полярного апротонного растворителя, полярного протонного растворителя и любых их комбинаций.

[0005] Согласно некоторому варианту осуществления способа растворитель для набухания сложного полиэфира выбран из группы, состоящей из диметилсульфоксида (DMSO), N,N-диметилформамида (DMF), ацетона, галогенированного растворителя, н-

гексана, нитробензола, метанола, бензилового спирта, бензальдегида и любых их комбинаций.

[0006] Согласно некоторому варианту осуществления способа растворитель для набухания сложного полиэфира представляет собой галогенированный растворитель.

[0007] Согласно некоторому варианту осуществления способа растворитель для набухания сложного полиэфира представляет собой метанол.

[0008] Согласно некоторому варианту осуществления способа массовое соотношение растворителя для набухания сложного полиэфира и спиртового растворителя составляет от около 0,1:1 до около 2:1.

[0009] Согласно некоторому варианту осуществления способа массовое соотношение растворителя для набухания сложного полиэфира и спиртового растворителя составляет от около 0,5:1 до около 1:1.

[0010] Согласно некоторому варианту осуществления способа алкоксид выбран из группы, состоящей из алкоксида щелочного металла, алкоксида щелочноземельного металла, алкоксида металла, алкоксида аммония и любых их комбинаций.

[0011] Согласно некоторому варианту осуществления способа алкоксид выбран из группы, состоящей из метоксида натрия, этоксида калия, три-*n*-пропоксида алюминия и метоксида тетрабутиламмония.

[0012] Согласно некоторому варианту осуществления способа алкоксид представляет собой метоксид натрия.

[0013] Согласно некоторому варианту осуществления способа алкоксид получают на месте применения посредством добавления щелочного металла, щелочноземельного металла или металла к спиртовому растворителю.

[0014] Согласно некоторому варианту осуществления способа массовое соотношение сложного полиэфира и алкоксида составляет от около 15:1 до около 125:1.

[0015] Согласно некоторому варианту осуществления способа массовое соотношение сложного полиэфира и алкоксида составляет от около 20:1 до около 25:1.

[0016] Согласно некоторому варианту осуществления способа массовое соотношение сложного полиэфира и алкоксида составляет от около 15:1 до около 60:1.

[0017] Согласно некоторому варианту осуществления способа массовое соотношение сложного полиэфира и алкоксида составляет от около 20:1 до около 50:1.

[0018] Согласно некоторому варианту осуществления способа процесс осуществляют до достижения выхода терефталата формулы (I), составляющего около 80%.

[0019] Согласно некоторому варианту осуществления способа процесс осуществляют без внешнего нагревания.

[0020] Согласно некоторому варианту осуществления способа процесс осуществляют при температуре от около 25°C до около 85°C.

[0021] Согласно некоторому варианту осуществления способа процесс осуществляют при температуре от около 25°C до около 80°C.

[0022] Согласно некоторому варианту осуществления способа процесс осуществляют при атмосферном давлении.

[0023] Согласно некоторому варианту осуществления способа сложный полиэфир представляет собой полиэтилентерефталат.

[0024] Согласно некоторому варианту осуществления способа процесс дополнительно включает извлечение моноэтиленгликоля (MEG).

[0025] Согласно некоторому варианту осуществления способа сложный полиэфир присутствует в форме полимерной крошки и представляет собой часть исходного материала.

[0026] Согласно некоторому варианту осуществления способа средний размер частиц полимерной крошки составляет от 1 мм до 20 мм.

[0027] Согласно некоторому варианту осуществления способа средний размер частиц полимерной крошки составляет от 1 мм до 5 мм.

[0028] Кроме того, в настоящем документе раскрыт способ превращения полиэтилентерефталата в диметилтерефталат, включающий введение полиэтилентерефталата в смесь, содержащую:

- (a) растворитель для набухания полиэтилентерефталата;
- (b) метанол; и
- (c) субстехиометрическое количество алкоксида.

[0029] Согласно некоторому варианту осуществления способа растворитель для набухания полиэтилентерефталата выбран из группы, состоящей из галогенированного растворителя, DMSO, бензилового спирта, метанола и любых их комбинаций.

[0030] Согласно некоторому варианту осуществления способа растворитель для набухания полиэтилентерефталата представляет собой галогенированный растворитель.

[0031] Согласно некоторому варианту осуществления способа растворитель для набухания полиэтилентерефталата представляет собой метанол.

[0032] Согласно некоторому варианту осуществления способа массовое соотношение полиэтилентерефталата и алкоксида составляет от около 20:1 до около 25:1.

[0033] Согласно некоторому варианту осуществления способа массовое соотношение сложного полиэфира и алкоксида составляет от около 15:1 до около 60:1.

[0034] Согласно некоторому варианту осуществления способа массовое соотношение сложного полиэфира и алкоксида составляет от около 20:1 до около 50:1.

[0035] Согласно некоторому варианту осуществления способа алкоксид выбран из группы, состоящей из метоксида натрия, этоксида калия, три-*n*-пропоксида алюминия и метоксида тетрабутиламмония.

[0036] Согласно некоторому варианту осуществления способа алкоксид представляет собой метоксид натрия.

[0037] Согласно некоторому варианту осуществления способа массовое соотношение растворителя для набухания полиэтилентерефталата и метанола составляет от около 0,5:1 до около 1:1.

[0038] Согласно некоторому варианту осуществления способа процесс осуществляют до достижения выхода диметилтерефталата, составляющего около 80%.

[0039] Согласно некоторому варианту осуществления способа процесс осуществляют без внешнего нагревания.

[0040] Согласно некоторому варианту осуществления способа процесс осуществляют при температуре от около 25°C до около 85°C.

[0041] Согласно некоторому варианту осуществления способа процесс осуществляют при температуре от около 25°C до около 80°C.

[0042] Согласно некоторому варианту осуществления способа процесс осуществляют при атмосферном давлении.

[0043] Согласно некоторому варианту осуществления способа процесс дополнительно включает извлечение моноэтиленгликоля (MEG).

[0044] Согласно некоторому варианту осуществления способа полиэтилентерефталат присутствует в форме полимерной крошки и представляет собой часть исходного материала.

[0045] Согласно некоторому варианту осуществления способа средний размер частиц полимерной крошки составляет от 1 мм до 20 мм.

[0046] Согласно некоторому варианту осуществления способа средний размер частиц полимерной крошки составляет от 1 мм до 5 мм.

[0047] Кроме того, в настоящем документе предложен диметилтерефталат (DMT), полученный с применением способа описанный в настоящем документе.

[0048] Кроме того, в настоящем документе предложен моноэтиленгликоль (MEG), полученный с применением способа описанный в настоящем документе.

[0049] Кроме того, в настоящем документе предложена реакционная смесь, содержащая:

(a) сложный полиэфир, выбранный из полиэтилентерефталата и поли(этиленгликоль-со-1,4-циклогександиметанолтерефталата);

(b) растворитель для набухания сложного полиэфира;

(c) спиртовой растворитель; и

(d) субстехиометрическое количество алкоксида.

[0050] Согласно некоторому варианту осуществления реакционной смеси спиртовой растворитель выбран из группы, состоящей из метанола, этанола, н-пропанола, изопропанола, трет-бутанола, этиленгликоля, глицерина, циклогексан-1,4-диилдиметанола, фенола, бензилового спирта и любых их комбинаций.

[0051] Согласно некоторому варианту осуществления реакционной смеси растворитель для набухания сложного полиэфира выбран из группы, состоящей из неполярного растворителя, полярного апротонного растворителя, полярного протонного растворителя и любых их комбинаций.

[0052] Согласно некоторому варианту осуществления реакционной смеси растворитель для набухания сложного полиэфира представляет собой галогенированный растворитель.

[0053] Согласно некоторому варианту осуществления реакционной смеси растворитель для набухания сложного полиэфира представляет собой метанол.

[0054] Согласно некоторому варианту осуществления реакционной смеси спиртовой растворитель представляет собой метанол.

[0055] Согласно некоторому варианту осуществления реакционной смеси массовое соотношение растворителя для набухания сложного полиэфира и спиртового растворителя составляет от около 0,5:1 до около 1:1.

[0056] Согласно некоторому варианту осуществления реакционной смеси массовое соотношение сложного полиэфира и алкоксида составляет от около 15:1 до около 30:1.

[0057] Согласно некоторому варианту осуществления реакционной смеси массовое соотношение полиэтилентерефталата и алкоксида составляет от около 20:1 до около 25:1.

[0058] Согласно некоторому варианту осуществления реакционной смеси массовое соотношение сложного полиэфира и алкоксида составляет от около 15:1 до около 60:1.

[0059] Согласно некоторому варианту осуществления реакционной смеси массовое соотношение сложного полиэфира и алкоксида составляет от около 20:1 до около 50:1.

[0060] Согласно некоторому варианту осуществления реакционной смеси алкоксид выбран из группы, состоящей из метоксида натрия, этоксида калия, три-н-пропоксида алюминия и метоксида тетрабутиламмония.

[0061] Согласно некоторому варианту осуществления реакционной смеси алкоксид представляет собой метоксид натрия.

[0062] Согласно некоторому варианту осуществления реакционной смеси сложный полиэфир представляет собой полиэтилентерефталат.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

[0063] Диметилтерефталат (DMT) используют в получении сложных полиэфиров, включая полиэтилентерефталат (PET), политриметилтерефталат (РТТ) и полибутилтерефталат (PBT). Поскольку DMT является летучим, он представляет собой промежуточное соединение в некоторых схемах регенерации PET, например, из пластмассовых бутылок. Посредством гидрирования DMT получают диол 1,4-циклогександиметанол, который представляет собой мономер, пригодный для применения в получении сложнополиэфирных смол.

[0064] Для получения DMT применяют различные способы. Традиционный способ, который по-прежнему имеет промышленное значение, представляет собой прямую этерификацию терефталевой кислоты. В качестве альтернативы, его получают, чередуя стадии окисления и этерификации метилового спирта, из пара-ксилола через метил-пара-толуат. Способ получения DMT из пара-ксилола и метанола состоит из четырех основных стадий, представляющих собой окисление, этерификацию, дистилляцию и кристаллизацию. Смесь пара-ксилола и сложного эфира пара-толуиловой кислоты окисляют воздухом в присутствии катализатора на основе переходных металлов (Co/Mn). Смесь кислот, получаемую в результате окисления, этерифицируют метанолом с получением смеси сложных эфиров. Неочищенную смесь сложных эфиров дистиллируют для удаления всех высококипящих компонентов и образующегося остатка; легкие сложные эфиры возвращают в секцию окисления. Неочищенный DMT затем подвергают кристаллизации для удаления изомеров DMT, остаточных кислот и ароматических альдегидов.

[0065] Усовершенствование получения DMT посредством повторного использования PET: вследствие растущего промышленного применения PET и PETG в упаковках и волокнах (ковры и другие текстильные изделия) существует необходимость

эффективного и экономичного способа получения DMT из PET или PETG с низкими затратами энергии и высокими выходами.

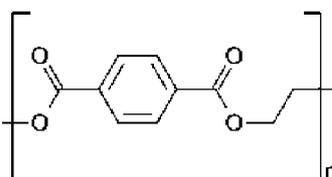
Сложные полиэфиры

[0066] В настоящем документе описан способ превращения сложного полиэфира в сложноеэфирное производное, причем способ включает введение сложного полиэфира в смесь, содержащую:

- (a) растворитель для набухания сложного полиэфира;
- (b) спиртовой растворитель; и
- (c) субстехиометрическое количество алкоксида.

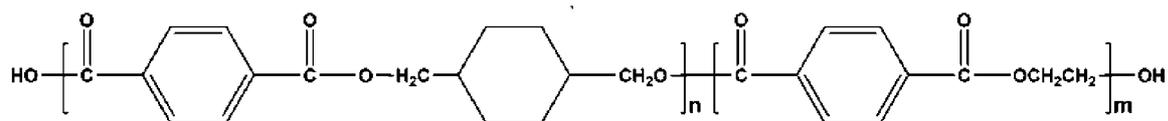
[0067] Согласно некоторым вариантам осуществления в качестве сложного полиэфира выбирают полиэтилентерефталат (PET), поли(этиленгликоль-со-1,4-циклогександиметанолтерефталат) (PETG), полигликолид или полигликолевую кислоту (PGA), полимолочную кислоту (PLA), поликапролактон (PCL), полигидроксibuтират (PHB), полиэтиленадипинат (PEA), полибутиленсукцинат (PBS), поли(3-гидроксibuтират-со-3-гидроксивалерат) (PHBV), полибутилентерефталат (PBT), политриметилтерефталат (PTT), полиэтиленнафталат (PEN), Vectran®, кутин и любые их комбинации.

[0068] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полиэтилентерефталат (PET):

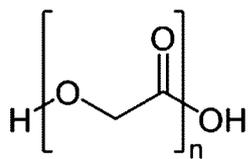


[0069] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой олигомер сложного эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля.

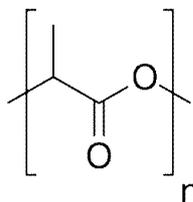
[0070] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой поли(этиленгликоль-со-1,4-циклогександиметанолтерефталат) (PETG):



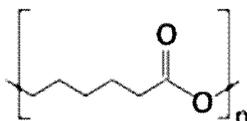
[0071] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полигликолид или полигликолевую кислоту (PGA),



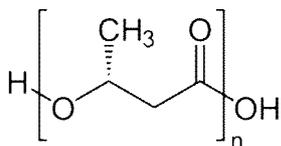
[0072] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полимолочную кислоту (PLA):



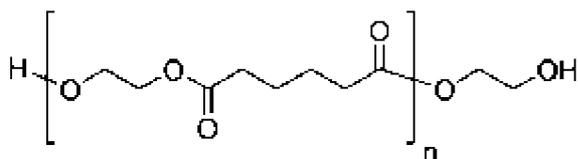
[0073] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой поликапролактон (PCL):



[0074] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полигидроксибутират (PHB):



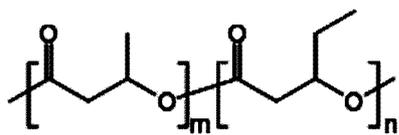
[0075] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полиэтиленадипинат (PEA):



[0076] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полибутиленсукцинат (PBS):

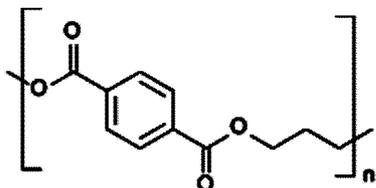


[0077] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой поли(3-гидроксибутират-со-3-гидроксивалерат) (PHBV):



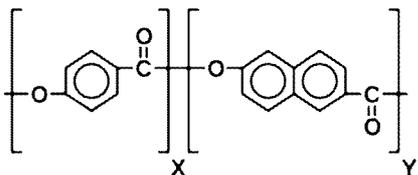
[0078] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полибутилтерефталат (PBT):

[0079] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой политриметилтерефталат (PTT):



[0080] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полиэтиленнафталат (PEN):

[0081] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой Vectran®:



[0082] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой кутин. Кутин представляет собой один из двух воскообразных полимеров, которые являются основными компонентами серозной оболочки растений, которая покрывает все находящиеся в контакте с воздухом поверхности растений. Кутин составляют омега-гидроксикислоты и их производные, которые соединены между собой посредством сложноэфирных связей, образуя сложнопolyэфирный полимер. Существуют два основных семейства кутина, а именно семейства C16 и C18. Семейство C16 составляют, главным образом, 16-гидроксипальмитиновая кислота и 9,16- или 10,16-

дигидроксипальмитиновая кислота. Семейство C18 составляют, главным образом, 18-гидроксиолеиновая кислота, 9,10-эпокси-18-гидроксистеариновая кислота и 9,10,18-тригидроксистеарат. Томатный кутин составляют 16-гидроксипальмитиновая кислота и 10,16-дигидроксипальмитиновая кислота, причем значительно преобладает 10-изомер. Томатный кутин представляет собой интерэтерифицированный сложнополиэфирный биополимер. Значительная доля вторичных сложных эфиров (образованных путем этерификации вторичных гидроксильных групп при атоме С-10) показывает, что сложнополиэфирная структура имеет значительную степень разветвления.

[0083] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир присутствует в исходном материале, содержащем загрязняющие вещества, такие как дополнительные полимеры, например, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид (PVC), бумага, красители, грязь, сополимер этилена и винилового спирта (EvOH), поликарбонат (PC), поливинилиденхлорид (PVDC), сополимер этилена и винилацетата (EVA), клей, полиамид или любые их комбинации. Согласно некоторым вариантам осуществления исходный материал содержит от около 5% до около 20% загрязняющих веществ.

[0084] В статье Mishra и др. («Кинетическое и термодинамическое исследование метанолиза порошкообразных отходов полиэтилентерефталата», Polym. Int. 52:337-342 (2003)) показано, что увеличение размер частиц полиэтилентерефталатной крошки вызывает уменьшение степени деполимеризации. В статье Mishra и др. показано, что оптимальный размер частиц составляет 127,5 мкм. Существует потребность в процессе деполимеризации, который допускает применение более крупной полимерной крошки. Согласно некоторым вариантам осуществления исходный материал содержит полимерную крошку. Согласно некоторым вариантам осуществления средний размер частиц полимерной крошки составляет от 1 мм до 20 мм. Согласно некоторым вариантам осуществления средний размер частиц полимерной крошки составляет от 1 мм до 15 мм. Согласно некоторым вариантам осуществления средний размер частиц полимерной крошки составляет от 1 мм до 10 мм. Согласно некоторым вариантам осуществления средний размер частиц полимерной крошки составляет от 1 мм до 5 мм.

Сложноэфирные производные

[0085] В настоящем документе описан способ превращения сложного полиэфира в сложноэфирное производное, причем способ включает введение сложного полиэфира в смесь, содержащую:

- (a) растворитель для набухания сложного полиэфира;
- (b) спиртовой растворитель; и

(с) субстехиометрическое количество алкоксида.

[0086] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полигликолид или полигликолевую кислоту (PGA), и сложноэфирное производное представляет собой производное 2-гидроксиуксусной кислоты. Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное представляет собой метил-2-гидроксиацетат.

[0087] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полимолочную кислоту (PLA), и сложноэфирное производное представляет собой производное 2-гидроксипропановой кислоты. Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное представляет собой метил 2-гидроксипропаноат.

[0088] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой поликапролактон (PCL), и сложноэфирное производное представляет собой производное 6-гидроксигексановой кислоты. Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное представляет собой метил-6-гидроксигексаноат.

[0089] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полигидроксibuтират (PHB), и сложноэфирное производное представляет собой производное гидроксимасляной кислоты. Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное представляет собой метилгидроксibuтират.

[0090] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полиэтиленадипинат (PEA), и сложноэфирное производное представляет собой производное адипиновой кислоты. Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное представляет собой диметиладипинат.

[0091] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полибутиленсукцинат (PBS), и сложноэфирное производное представляет собой производное янтарной кислоты. Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное представляет собой диметилсукцинат.

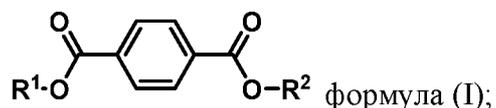
[0092] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой поли(3-гидроксibuтират-со-3-гидроксивалерат) (PHBV), и сложноэфирное производное представляет собой производное гидроксимасляной кислоты, производное гидроксивалериановой кислоты или их комбинацию. Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное представляет собой метилгидроксibuтират, метилгидроксивалерат или их комбинацию.

[0093] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полиэтиленнафталат (PEN), и сложноэфирное производное представляет собой производное нафталиновой кислоты. Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное представляет собой диметилнафталат.

[0094] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой Vectran®, и сложноэфирное производное представляет собой производное нафтойной кислоты, производное бензойной кислоты или их комбинацию. Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное представляет собой метилгидроксинафтоат или метилгидроксibenзоат.

[0095] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой кутин, и сложноэфирное производное представляет собой производное гидроксипальмитиновой кислоты или дигидроксипальмитиновой кислоты. Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное представляет собой метилгидроксипальмитат или метилдигидроксипальмитат.

[0096] Согласно некоторым вариантам осуществления сложный полиэфир представляет собой полиэтилентерефталат (PET), поли(этиленгликоль-со-1,4-циклогександиметанолтерефталат) (PETG), политриметилентерефталат (РТТ), или полибутилентерефталат (PBT), и сложноэфирное производное представляет собой производное терефталевой кислоты. Согласно некоторым вариантам осуществления терефталат производное представляет собой соединение формулы (I):



причем R^1 и R^2 независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_6 -алкила, C_1 - C_6 -галоалкила, C_1 - C_6 -гидроксиалкила, необязательно замещенного C_3 - C_8 -циклоалкила, необязательно замещенного $(C_1$ - C_6 -алкил)(C_3 - C_8 -циклоалкила), необязательно замещенного арила и необязательно замещенного $(C_1$ - C_6 -алкил)(арила); при том условии, что один из R^1 и R^2 не представляет собой водород.

[0097] Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 независимо представляют собой C_1 - C_6 -алкил или C_1 - C_6 -гидроксиалкил.

[0098] Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 независимо представляют собой C_1 - C_6 -алкил. Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 независимо представляют собой метил, этил, пропил, изопропил или бутил. Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 независимо представляют собой метил или этил. Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2

представляют собой метил. Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 представляют собой этил. Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 не представляет собой водород.

[0099] Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 независимо представляют собой C_1 - C_6 -гидроксиалкил. Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 независимо представляют собой гидроксиэтил или пропандиол. Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 представляют собой гидроксиэтил. Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 представляют собой 2-гидроксиэтил. Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 представляют собой дигидроксипропил. Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 представляют собой 2,3-дигидроксипропил.

[00100] Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 независимо представляют собой необязательно замещенный (C_1 - C_6 -алкил)(C_3 - C_8 -циклоалкил). Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 независимо представляют собой замещенный (C_1 - C_6 -алкил)(C_3 - C_8 -циклоалкил). Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 представляют собой 4-(гидроксиметил)циклогексил)метил.

[00101] Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 независимо представляют собой необязательно замещенный арил. Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 представляют собой фенил.

[00102] Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 независимо представляют собой необязательно замещенный (C_1 - C_6 -алкил)(арил). Согласно некоторым вариантам осуществления соединения формулы (I) R^1 и R^2 представляют собой бензил.

[00103] Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное содержит менее чем около 10 мас.% примесей. Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное содержит менее чем около 9 мас.% примесей. Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное содержит менее чем около 8 мас.% примесей. Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное содержит менее чем около 7 мас.% примесей. Согласно некоторым вариантам осуществления сложноэфирное производное содержит менее чем около 6 мас.% примесей. Согласно некоторым

чем около 0,3 ч./млн. любых металлов, менее чем около 0,2 ч./млн. любых металлов, менее чем около 0,1 ч./млн. любых металлов, менее чем около 0,09 ч./млн. любых металлов, менее чем около 0,08 ч./млн. любых металлов, менее чем около 0,07 ч./млн. любых металлов, менее чем около 0,06 ч./млн. любых металлов, менее чем около 0,05 ч./млн. любых металлов, менее чем около 0,04 ч./млн. любых металлов, менее чем около 0,03 ч./млн. любых металлов, менее чем около 0,02 ч./млн. любых металлов или менее чем около 0,01 ч./млн. любых металлов.

Гликоль

[00105] В настоящем документе описан способ превращения сложного полиэфира в сложноэфирное производное, причем способ включает введение сложного полиэфира в смесь, содержащую:

- (a) растворитель для набухания сложного полиэфира;
- (b) спиртовой растворитель; и
- (c) субстехиометрическое количество алкоксида.

[00106] Согласно некоторым вариантам осуществления способ дополнительно включает получение гликоля Согласно некоторым вариантам осуществления гликоль представляет собой моноэтиленгликоль (MEG) (или этиленгликоль). Согласно некоторым вариантам осуществления гликоль представляет собой пропиленгликоль. Согласно некоторым вариантам осуществления гликоль представляет собой бутиленгликоль.

[00107] Согласно некоторым вариантам осуществления гликоль получают с выходом, составляющим от около 80 до около 99 мол.%. Согласно некоторым вариантам осуществления получают с выходом, составляющим от около 85 до около 99 мол.%. Согласно некоторым вариантам осуществления получают с выходом, составляющим от около 90 до около 99 мол.%. Согласно некоторым вариантам осуществления гликоль получают с выходом, составляющим по меньшей мере около 80 мол.%. Согласно некоторым вариантам осуществления гликоль получают с выходом, составляющим по меньшей мере около 85 мол.%.

[00108] Согласно некоторым вариантам осуществления гликоль содержит менее чем около 10 мас.% примесей. Согласно некоторым вариантам осуществления гликоль содержит менее чем около 9 мас.% примесей. Согласно некоторым вариантам осуществления гликоль содержит менее чем около 8 мас.% примесей. Согласно некоторым вариантам осуществления гликоль содержит менее чем около 7 мас.% примесей. Согласно некоторым вариантам осуществления гликоль содержит менее чем около 6 мас.% примесей. Согласно некоторым вариантам осуществления гликоль содержит менее чем около 5 мас.% примесей. Согласно некоторым вариантам

металлов, менее чем около 0,04 ч./млн. любых металлов, менее чем около 0,03 ч./млн. любых металлов, менее чем около 0,02 ч./млн. любых металлов или менее чем около 0,01 ч./млн. любых металлов.

Спиртовой растворитель

[00110] В настоящем документе описан способ превращения сложного полиэфира в сложноэфирное производное, причем способ включает введение сложного полиэфира в смесь, содержащую:

- (a) растворитель для набухания сложного полиэфира;
- (b) спиртовой растворитель; и
- (c) субстехиометрическое количество алкоксида.

[00111] Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, включает спиртовой растворитель. Согласно некоторым вариантам осуществления спиртовой растворитель представляет собой линейный спирт, разветвленный спирт, циклический спирт или любые их комбинации. Согласно некоторым вариантам осуществления в качестве спиртового растворителя выбирают метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, трет-бутанол, этиленгликоль, глицерин, циклогексан-1,4-диилдиметанол, фенол, бензиловый спирт и любые их комбинации.

[00112] Согласно некоторым вариантам осуществления спиртовой растворитель представляет собой линейный C₁-C₄-спирт. Согласно некоторым вариантам осуществления спиртовой растворитель представляет собой метанол, этанол, пропанол, бутанол или их комбинацию. Согласно некоторым вариантам осуществления спиртовой растворитель представляет собой метанол, этанол, пропанол или их комбинацию. Согласно некоторым вариантам осуществления спиртовой растворитель представляет собой метанол. Согласно некоторым вариантам осуществления спирт представляет собой этанол. Согласно некоторым вариантам осуществления спиртовой растворитель представляет собой разветвленный C₃-C₄-спирт. Согласно некоторым вариантам осуществления спиртовой растворитель представляет собой трет-бутанол, втор-бутанол, изобутанол, изопропанол или любые их комбинации. Согласно некоторым вариантам осуществления спиртовой растворитель представляет собой циклический C₃-C₈-спирт. Согласно некоторым вариантам осуществления спиртовой растворитель представляет собой циклопропанол, циклобутанол, циклопентанол, циклогексанол, циклогептанол, циклогексан-1,4-диилдиметанол или любые их комбинации. Согласно некоторым вариантам осуществления спиртовой растворитель представляет собой циклогексан-1,4-диилдиметанол.

[00113] Согласно некоторым вариантам осуществления спиртовой растворитель представляет собой полиол. Согласно некоторым вариантам осуществления в качестве спиртового растворителя выбирают этиленгликоль, глицерин и любые их комбинации.

[00114] Согласно некоторым вариантам осуществления в качестве спиртового растворителя выбирают фенол, бензиловый спирт и любые их комбинации.

Растворитель для набухания сложного полиэфира

[00115] В настоящем документе описан способ превращения сложного полиэфира в сложноэфирное производное, причем способ включает введение сложного полиэфира в смесь, содержащую:

- (a) растворитель для набухания сложного полиэфира;
- (b) спиртовой растворитель; и
- (c) субстехиометрическое количество алкоксида.

[00116] Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, включает предварительную обработку сложного полиэфира растворителем для набухания сложного полиэфира перед добавлением спиртового растворителя и алкоксида. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение от около 5 минут до около 60 минут перед добавлением спиртового растворителя и алкоксида. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение от около 5 минут до около 40 минут перед добавлением спиртового растворителя и алкоксида. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение от около 5 минут до около 20 минут перед добавлением спиртового растворителя и алкоксида. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение от около 5 минут до около 10 минут перед добавлением спиртового растворителя и алкоксида. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение около 5 минут. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение около 10 минут. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение около 15 минут. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира

осуществляют в течение около 20 минут. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение около 25 минут. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение около 30 минут. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение около 35 минут. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение около 40 минут. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение около 45 минут. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение около 50 минут. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение около 55 минут. Согласно некоторым вариантам осуществления предварительную обработку растворителем для набухания сложного полиэфира осуществляют в течение около 60 минут.

[00117] Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, включает обработку сложного полиэфира растворителем для набухания сложного полиэфира, осуществляемую одновременно с добавлением спиртового растворителя и алкоксида.

[00118] Согласно некоторым вариантам осуществления в качестве растворителя для набухания сложного полиэфира выбирают неполярный растворитель, полярный апротонный растворитель, полярный протонный растворитель и любые их комбинации.

[00119] Согласно некоторым вариантам осуществления в качестве растворителя для набухания сложного полиэфира выбирают диметилсульфоксид (DMSO), N,N-диметилформамид (DMF), ацетон, галогенированный растворитель, n-гексан, нитробензол, метанол, бензиловый спирт, бензальдегид и любые их комбинации. Согласно некоторым вариантам осуществления в качестве растворителя для набухания сложного полиэфира выбирают DMSO, галогенированный растворитель и любые их комбинации. Согласно некоторым вариантам осуществления растворитель для набухания сложного полиэфира представляет собой DMSO. Согласно некоторым вариантам осуществления растворитель для набухания сложного полиэфира представляет собой галогенированный растворитель. Согласно некоторым вариантам осуществления растворитель для набухания сложного полиэфира представляет собой хлорированный

растворитель. Согласно некоторым вариантам осуществления растворитель для набухания сложного полиэфира представляет собой дихлорметан, дихлорэтан, тетрахлорэтан, хлороформ, тетрахлорметан, трихлорэтан или любые их комбинации. Согласно некоторым вариантам осуществления растворитель для набухания сложного полиэфира представляет собой дихлорметан. Согласно некоторым вариантам осуществления растворитель для набухания сложного полиэфира представляет собой метанол.

[00120] Согласно некоторым вариантам осуществления массовое соотношение растворителя для набухания сложного полиэфира и спиртового растворителя составляет от около 0,1:1 до около 2:1. Согласно некоторым вариантам осуществления массовое соотношение растворителя для набухания сложного полиэфира и спиртового растворителя составляет от около 1:1 до около 2:1. Согласно некоторым вариантам осуществления массовое соотношение растворителя для набухания сложного полиэфира и спиртового растворителя составляет от около 0,1:1 до около 2:1, или от около 0,2:1 до около 2:1, или от около 0,3:1 до около 2:1, или от около 0,4:1 до около 2:1, или от около 0,5:1 до около 2:1, или от около 0,6:1 до около 2:1, или от около 0,7:1 до около 2:1, или от около 0,8:1 до около 2:1, или от около 0,9:1 до около 2:1, или от около 1:1 до около 2:1, или от около 1:2 до около 2:1, или от около 1:3 до около 2:1, или от около 1:4 до около 2:1, или от около 1:4 до около 2:1, или от около 1:6 до около 2:1, или от около 1:7 до около 2:1, или от около 1:8 до около 2:1, или от около 1:9 до около 2:1, или от около 0,5:1 до около 1,5:1, или от около 0,8:1 до около 1,2:1, или от около 0,5:1 до около 1:1, или от около 1:1 до около 1,5:1. Согласно некоторым вариантам осуществления массовое соотношение растворителя для набухания сложного полиэфира и спиртового растворителя составляет от около 0,5:1 до около 1:1.

Алкоксиды

[00121] В настоящем документе описан способ превращения сложного полиэфира в сложноэфирное производное, причем способ включает введение сложного полиэфира в смесь, содержащую:

- (a) растворитель для набухания сложного полиэфира;
- (b) спиртовой растворитель; и
- (c) субстехиометрическое количество алкоксида.

[00122] Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, включает добавление субстехиометрического количества алкоксида. Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, включает добавление каталитического количества алкоксида.

количество составляет менее чем или равняется около 20% стехиометрического количества. Согласно некоторым вариантам осуществления субстехиометрическое количество составляет менее чем или равняется около 15% стехиометрического количества. Согласно некоторым вариантам осуществления субстехиометрическое количество составляет менее чем или равняется около 10% стехиометрического количества.

[00124] Термин «стехиометрическое количество» при упоминании в настоящем документе использован для обозначения того, что количество используемого материала представляет собой эквивалент числу сложноэфирных связей, присутствующих в сложном полиэфире.

[00125] Согласно некоторым вариантам осуществления в качестве алкоксида, который содержит катион и алкоксидный анион, выбирают алкоксид щелочного металла, алкоксид щелочноземельного металла, алкоксид металла, алкоксид аммония и любые их комбинации. Согласно некоторым вариантам осуществления алкоксидный анион представляет собой C₁-C₄-алкоксидный анион. Согласно некоторым вариантам осуществления в качестве алкоксидного аниона выбирают метоксид, этоксид, н-пропоксид, н-бутоксид, трет-бутоксид, втор-бутоксид, изобутоксид, изопропоксид и их комбинации. Согласно некоторым вариантам осуществления алкоксидный анион представляет собой метоксид, этоксид или любые их комбинации. Согласно некоторым вариантам осуществления алкоксидный анион представляет собой метоксид. Согласно некоторым вариантам осуществления катион представляет собой литий, натрий, калий, магний, кальций, стронций, барий, цинк, алюминий или аммоний. Согласно некоторым вариантам осуществления алкоксид представляет собой метоксид натрия, этоксид калия, или три-н-пропоксид алюминия. Согласно некоторым вариантам осуществления алкоксид аммония представляет собой тетраалкилалкоксид аммония. Согласно некоторым вариантам осуществления алкоксид аммония представляет собой тетрабутилалкоксид аммония. Согласно некоторым вариантам осуществления алкоксид представляет собой метоксид натрия, этоксид калия, три-н-пропоксид алюминия или метоксид тетрабутиламмония.

[00126] Согласно некоторым вариантам осуществления алкоксид получают на месте применения посредством добавления щелочного металла, щелочноземельного металла или металла к спиртовому растворителю.

[00127] Согласно некоторым вариантам осуществления массовое соотношение сложного полиэфира и алкоксида составляет от около 15:1 до около 125:1, или от около 15:1 до около 100:1, или от около 15:1 до около 80:1, или от около 15:1 до около 60:1, или

от около 15:1 до около 40:1, или от около 15:1 до около 25:1, или от около 15:1 до около 20:1, или от около 20:1 до около 25:1, или от около 20:1 до около 50:1, или от около 30:1 до около 60:1, или от около 40:1 до около 70:1, или от около 50:1 до около 80:1, или от около 60:1 до около 90:1, или от около 20:1 до около 125:1, или от около 40:1 до около 125:1, или от около 60:1 до около 125:1, или от около 80:1 до около 125:1, или от около 100:1 до около 125:1. Согласно некоторым вариантам осуществления массовое соотношение сложного полиэфира и алкоксида составляет от около 20:1 до около 25:1.

Продолжительность реакции

[00128] В настоящем документе описан способ превращения сложного полиэфира в сложное эфирное производное, причем способ включает введение сложного полиэфира в смесь, содержащую:

- (a) растворитель для набухания сложного полиэфира;
- (b) спиртовой растворитель; и
- (c) субстехиометрическое количество алкоксида.

[00129] Согласно некоторым вариантам осуществления смешивание сложного полиэфира с растворителем для набухания сложного полиэфира, алкоксидом и спиртовым растворителем осуществляют в течение достаточного времени. Согласно некоторым вариантам осуществления смешивание сложного полиэфира с растворителем для набухания сложного полиэфира, алкоксидом и спиртовым растворителем осуществляют до достижения выход желательного сложного эфира, составляющего около 70%. Согласно некоторым вариантам осуществления смешивание сложного полиэфира с растворителем для набухания сложного полиэфира, алкоксидом и спиртовым растворителем осуществляют до достижения выход желательного сложного эфира, составляющего около 75%. Согласно некоторым вариантам осуществления смешивание сложного полиэфира с растворителем для набухания сложного полиэфира, алкоксидом и спиртовым растворителем осуществляют до достижения выход желательного сложного эфира, составляющего около 80%. Согласно некоторым вариантам осуществления смешивание сложного полиэфира с растворителем для набухания сложного полиэфира, алкоксидом и спиртовым растворителем осуществляют до достижения выход желательного сложного эфира, составляющего около 85%. Согласно некоторым вариантам осуществления смешивание сложного полиэфира с растворителем для набухания сложного полиэфира, алкоксидом и спиртовым растворителем осуществляют до достижения выход желательного сложного эфира, составляющего около 90%. Согласно некоторым вариантам осуществления смешивание сложного полиэфира с растворителем для

набухания сложного полиэфира, алкоксидом и спиртовым растворителем осуществляют до достижения выход желательного сложного эфира, составляющего около 95%.

[00130] Согласно некоторым вариантам осуществления смешивание сложного полиэфира с растворителем для набухания сложного полиэфира, алкоксидом и спиртовым растворителем осуществляют в течение периода, составляющего от около 10 минут до 5 часов, или от около 10 минут до 4 часов, или от около 10 минут до 3 часов, или от около 10 минут до 2 часов, или от около 20 минут до 2 часов, или от около 30 минут до 2 часов, или от около 40 минут до 2 часов, или от около 30 минут до 1 часа, или от около 30 минут до 89 минут. Согласно некоторым вариантам осуществления смешивание сложного полиэфира с растворителем для набухания сложного полиэфира, алкоксидом и спиртовым растворителем осуществляют в течение периода, составляющего около 10 минут, или около 15 минут, или около 20 минут, или около 25 минут, или около 30 минут, или около 35 минут, или около 40 минут, или около 45 минут, или около 50 минут, или около 60 минут, или около 70 минут, или около 80 минут, или около 90 минут, или около 100 минут, или около 110 минут, или около 120 минут, или около 130 минут, или около 140 минут, или около 150 минут, или около 160 минут, или около 170 минут или около 180 минут. Согласно некоторым вариантам осуществления смешивание сложного полиэфира с растворителем для набухания сложного полиэфира, алкоксидом и спиртовым растворителем осуществляют в течение периода, составляющего около 1 час, или около 2 часа, или около 3 часа, около 4 часа, или около 5 часов.

Температура

[00131] В настоящем документе описан способ превращения сложного полиэфира в сложноеэфирное производное, причем способ включает введение сложного полиэфира в смесь, содержащую:

- (a) растворитель для набухания сложного полиэфира;
- (b) спиртовой растворитель; и
- (c) субстехиометрическое количество алкоксида.

[00132] Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, осуществляют при температуре окружающей среды. Согласно некоторым вариантам осуществления температура окружающей среды составляет $25 \pm 5^\circ\text{C}$.

[00133] Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, осуществляют без внешнего нагревания. Согласно некоторым вариантам осуществления процесс является экзотермическим, и температура реакционной смеси повышается до уровня, составляющего по меньшей мере 30°C , по меньшей мере 35°C , по меньшей мере 40°C , по меньшей мере 45°C , по меньшей мере 50°C , по меньшей

мере 55°C или по меньшей мере 60°C. Согласно некоторым вариантам осуществления для увеличения температура реакционной смеси не использованы никакие внешние источники нагревания.

[00134] Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, осуществляют с применением внешнего нагревания. Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, осуществляют с применением внешнего нагревания при температуре, составляющей от около 25°C до около 100°C, или от около 25°C до около 85°C, или от около 25°C до около 80°C, или от около 25°C до около 60°C, или от около 40°C до около 60°C, или от около 40°C до около 50°C, или от около 30°C до около 50°C. Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, осуществляют при температуре, составляющей около 26°C, около 27°C, около 28°C, около 29°C, около 30°C, около 31°C, около 32°C, около 33°C, около 34°C, около 35°C, около 36°C, около 37°C, около 38°C, около 39°C, около 40°C, около 41°C, около 42°C, около 43°C, около 44°C, около 45°C, около 46°C, около 47°C, около 48°C, около 49°C, около 50°C, около 51°C, около 52°C, около 53°C, около 54°C, около 55°C, около 56°C, около 57°C, около 58°C, около 59°C, около 60°C, около 61°C, около 62°C, около 63°C, около 64°C, около 65°C, около 66°C, около 67°C, около 68°C, около 69°C, около 70°C, около 71°C, около 72°C, около 73°C, около 74°C, около 75°C, около 76°C, около 77°C, около 78°C, около 79°C, около 80°C, около 81°C, около 82°C, около 83°C, около 84°C, около 85°C, около 86°C, около 87°C, около 88°C, около 89°C, около 90°C, около 91°C, около 92°C, около 93°C, около 94°C, около 95°C, около 96°C, около 97°C, около 98°C, около 99°C или около 100°C.

Давление

[00135] Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, осуществляют при атмосферном давлении. Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, осуществляют при повышенных давлениях. Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, осуществляют при давлении, составляющем от около атмосферного давления до около 220 фунт/кв. дюйм, или от около атмосферного давления до около 200 фунт/кв. дюйм, или от около атмосферного давления до около 150 фунт/кв. дюйм, или от около атмосферного давления до около 100 фунт/кв. дюйм, или от около атмосферного давления до около 50 фунт/кв. дюйм, или от около 20 до около 150 фунт/кв. дюйм, или от около 50 до около 100 фунт/кв. дюйм. Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, осуществляют при давлении, составляющем около 14 фунт/кв. дюйм, около 15 фунт/кв. дюйм, около 16 фунт/кв. дюйм,

около 17 фунт/кв. дюйм, около 18 фунт/кв. дюйм, около 19 фунт/кв. дюйм, около 20 фунт/кв. дюйм, около 30 фунт/кв. дюйм, около 40 фунт/кв. дюйм, около 50 фунт/кв. дюйм, около 60 фунт/кв. дюйм, около 70 фунт/кв. дюйм, около 80 фунт/кв. дюйм, около 90 фунт/кв. дюйм, около 100 фунт/кв. дюйм, около 110 фунт/кв. дюйм, около 120 фунт/кв. дюйм, около 130 фунт/кв. дюйм, около 140 фунт/кв. дюйм, около 150 фунт/кв. дюйм, около 160 фунт/кв. дюйм, около 170 фунт/кв. дюйм, около 180 фунт/кв. дюйм, около 190 фунт/кв. дюйм, около 200 фунт/кв. дюйм, около 210 фунт/кв. дюйм или около 220 фунт/кв. дюйм.

Перемешивание

[00136] В настоящем документе описан способ превращения сложного полиэфира в сложноэфирное производное, причем способ включает введение сложного полиэфира в смесь, содержащую:

- (a) растворитель для набухания сложного полиэфира;
- (b) спиртовой растворитель; и
- (c) субстехиометрическое количество алкоксида.

[00137] Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, осуществляют без перемешивания. Согласно некоторым вариантам осуществления способ, описанный в настоящем документе, осуществляют при интенсивном перемешивании. Согласно некоторым вариантам осуществления для обеспечения перемешивания используют снабженный мешалкой реактор периодического действия. Согласно некоторым вариантам осуществления для обеспечения перемешивания используют снабженный мешалкой реактор непрерывного действия.

Некоторые термины

[00138] Заголовки разделов, используемые в настоящем документе, предназначены исключительно для целей упорядочения, и их не следует истолковывать как ограничивающие описанный объект изобретения.

[00139] Если отсутствуют иные определения, все технические и научные термины используемый в настоящем документе имеют такие значения, которые обычно понимает специалист в области техники, к которой принадлежит объект настоящего изобретения. В том случае, если для терминов в настоящем документе присутствует множество определений, преобладающую силу имеют те определения, которые представлены в данном разделе.

[00140] Следует понимать, что общее описание и подробное описание являются исключительно примерными и разъяснительными, и они не предназначены для ограничения какого-либо объекта заявленного изобретения. В настоящей заявке

применение единственного числа включает множественное число, если отсутствует иное определенное условие. Следует отметить, что при использовании в описании и прилагаемой формуле настоящего изобретения грамматические формы единственного числа могут обозначать и множественное число, если иное условие четко не определено контекстом. В настоящей заявке применение союза «или» означает «и/или», если не определено иное условие. Кроме того, не является ограничительным применение термина «включающий», а также других соответствующих форм, такой как «включать», «включает» и «включенный».

[00141] Если иное условие не определено контекстом, во всем тексте описания и прилагаемой формулы настоящего изобретения слово «содержать» и его формы, такие как «содержит» и «содержащий», следует истолковывать в открытом неограничительном смысле, означающем «содержащий, но не ограниченный». Кроме того, заголовки, приведенные в настоящем документе, представлены исключительно для удобства, а не для истолкования объема или значения заявленного изобретения.

[00142] При использовании в описании и прилагаемой формуле настоящего изобретения грамматические формы единственного числа могут обозначать и множественное число, если иное условие четко не определено контекстом. В настоящей заявке применение союза «или» означает «и/или», если не определено иное условие.

[00143] При использовании в настоящем документе, термин «около» или «приблизительно» означает нахождение в пределах 10%, предпочтительно в пределах 10% и предпочтительнее в пределах 5% от данного значения или диапазона.

[00144] При использовании в настоящем документе температура окружающей среды представляет собой обычное выражение, означающее типичную или предпочтительную температуру внутри (кондиционируемого) помещения, к которой обычно привыкли люди. Она представляет собой узкий диапазон температуры, при которой воздух не вызывает ни горячего, ни холодного ощущения, и которая составляет приблизительно 21°C. Согласно некоторым вариантам осуществления температура окружающей среды составляет 25±5°C. Согласно некоторым вариантам осуществления температура окружающей среды составляет 18°C. Согласно некоторым вариантам осуществления температура окружающей среды составляет 19°C. Согласно некоторым вариантам осуществления температура окружающей среды составляет 20°C. Согласно некоторым вариантам осуществления температура окружающей среды составляет 21°C. Согласно некоторым вариантам осуществления температура окружающей среды составляет 22°C. Согласно некоторым вариантам осуществления температура окружающей среды составляет 23°C. Согласно некоторым вариантам осуществления

температура окружающей среды составляет 24°C. Согласно некоторым вариантам осуществления температура окружающей среды составляет 25°C. Согласно некоторым вариантам осуществления температура окружающей среды составляет 26°C. Согласно некоторым вариантам осуществления температура окружающей среды составляет 27°C. Согласно некоторым вариантам осуществления температура окружающей среды составляет 28°C. Согласно некоторым вариантам осуществления температура окружающей среды составляет 29°C. Согласно некоторым вариантам осуществления температура окружающей среды составляет 30°C.

[00145] При использовании в описании и прилагаемой формуле настоящего изобретения термин «деполимеризация» означает процесс разложения полимера до соответствующего исходного материала. По существу, деполмеризация представляет собой противоположность полимеризации. Согласно некоторым вариантам осуществления деполмеризацию осуществляют посредством гликолиза, метанолиза или гидролиза в зависимости от используемого для деполмеризации реагента, такого как гликоль, метанол или вода, соответственно.

[00146] Определения стандартных химических терминов можно найти в справочниках, включая без ограничения справочник Carey и Sundberg «Современная органическая химия», издание 4, тома А (2000 г.) и В (2001 г.), издательство Plenum Press, Нью-Йорк.

[00147] Приведенные ниже термины при использовании в настоящем документе имеют следующие значения, если отсутствуют иные определения:

[00148] «Алкил» означает имеющий неразветвленную или разветвленную углеводородную цепь радикал, который присоединен к остальной части молекулы посредством простой связи. Линейный алкил, содержащий вплоть до 4 атомов углерода, называется «линейный C₁-C₄-алкил»; аналогичным образом, например, линейный алкил, содержащий вплоть до 3 атомов углерода называется «линейный C₁-C₃-алкил». Линейные алкильные группы включают линейный C₁-C₄-алкил, линейный C₁-C₃-алкил, линейный C₁-C₂-алкил, линейный C₂-C₃-алкил и линейный C₂-C₄-алкил. Представительные алкильные группы включают метил, этил, пропил и бутил. Разветвленный алкил, содержащий 3 или 4 атома углерода, называется «разветвленный C₃-C₄-алкил». Представительные разветвленные алкильные группы включают, без ограничения, трет-бутил, втор-бутил, изобутил и изопропил. Если иные конкретные условия не указаны в настоящем описании, алкил необязательно содержит заместители, представляющие собой оксо, галоген, -CN, -CF₃, -OH, -OMe, -NH₂ или -NO₂. Согласно некоторым вариантам осуществления алкил необязательно содержит заместители, представляющие собой оксо,

галоген, -CN, -CF₃, -OH или -OMe. Согласно некоторым вариантам осуществления алкил необязательно содержит заместители, представляющие собой галоген.

[00149] «Гало» или «галоген» означает бром, хлор, фтор или йод. Согласно некоторым вариантам осуществления галоген представляет собой фтор или хлор. Согласно некоторым вариантам осуществления галоген представляет собой фтор.

[00150] «Галоалкил» означает алкильный радикал, который определен выше и содержит в качестве заместителей один или несколько атомов галогенов, которые определены выше, например, трифторметил, дифторметил, фторметил, трихлорметил, 2,2,2-трифторэтил, 1,2-дифторэтил, 3-бром-2-фторпропил, 1,2-дибромэтил и т. п.

[00151] «Гидроксиалкил» означает алкильный радикал, который определен выше и содержит в качестве заместителей одну или несколько гидроксильных групп, например, гидроксиметил, гидроксипропил, пропандиол и т. п.

[00152] «Циклоалкил» означает устойчивое, частично или полностью насыщенное, моноциклическое или полициклическое карбоциклическое кольцо, которое может содержать конденсированные или мостиковые кольцевые системы. Представительные циклоалкилы включают, без ограничения, циклоалкилы, содержащие от трех до пятнадцати атомов углерода (C₃-C₁₅-циклоалкил), от трех до десяти атомов углерода (C₃-C₁₀-циклоалкил), от трех до восьми атомов углерода (C₃-C₈-циклоалкил), от трех до шести атомов углерода (C₃-C₆-циклоалкил), от трех до пяти атомов углерода (C₃-C₅-циклоалкил), три или четыре атома углерода (C₃-C₄-циклоалкил). Согласно некоторым вариантам осуществления циклоалкил представляет собой 3-6-членный циклоалкил. Согласно некоторым вариантам осуществления циклоалкил представляет собой 5-6-членный циклоалкил. Моноциклические циклоалкилы, включают, например, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил и циклооктил. Полициклические циклоалкилы или карбоциклы включают, например, адамантил, норборнил, декалинил, бицикло[3.3.0]октан, бицикло[4.3.0]нонан, цис-декалин, транс-декалин, бицикло[2.1.1]гексан, бицикло[2.2.1]гептан, бицикло[2.2.2]октан, бицикло[3.2.2]нонан и бицикло[3.3.2]декан, а также 7,7-диметил-бицикло[2.2.1]гептан. Частично насыщенные циклоалкилы включают, например, циклопентенил, циклогексенил, циклогептенил и циклооктенил. Если иные конкретные условия не указаны в настоящем описании, циклоалкил необязательно содержит заместители, представляющие собой оксо, галоген, метил, этил, -CN, -CF₃, -OH, -OMe, -NH₂ или -NO₂. Согласно некоторым вариантам осуществления циклоалкил необязательно содержит заместители, представляющие собой оксо, галоген, -CN, -CF₃, -OH или -OMe. Согласно некоторым вариантам осуществления циклоалкил необязательно содержит заместители, представляющие собой галоген.

[00153] «Арил» означает радикал, образованный из углеводородной циклической системы, содержащей водород, от 6 до 30 атомов углерода и по меньшей мере одно ароматическое кольцо. Арильный радикал может представлять собой моноциклическую, бициклическую, трициклическую или тетрациклическую кольцевую систему, которая может содержать конденсированные или мостиковые кольцевые системы. Согласно некоторым вариантам осуществления арил представляет собой 6-10-членный арил. Согласно некоторым вариантам осуществления арил представляет собой 6-членный арил. Арильные радикалы включают, без ограничения, арильные радикалы, образованные из углеводородных циклических систем, представляющих собой антрилен, нафтилен, фенантрилен, антрацен, азулен, бензол, хризен, флуорантен, флуорен, ас-индацен, s-индацен, индан, инден, нафталин, фенален, фенантрен, плейаден, пирен и трифенилен. Согласно некоторым вариантам осуществления арил представляет собой фенил. Если иные конкретные условия не указаны в настоящем описании, арил может необязательно содержать заместители, например, такие как галоген, амино, нитрил, нитро, гидроксил, алкил, алкенил, алкинил, галоалкил, алкокси, арил, циклоалкил, гетероциклоалкил, гетероарил и т. п.. Согласно некоторым вариантам осуществления арил необязательно содержит заместители, представляющие собой оксо, галоген, метил, этил, -CN, -CF₃, -OH, -OMe, -NH₂ или -NO₂. Согласно некоторым вариантам осуществления арил необязательно содержит заместители, представляющие собой оксо, галоген, -CN, -CF₃, -OH или -OMe. Согласно некоторым вариантам осуществления арил необязательно содержит заместители, представляющие собой галоген..

[00154] При использовании в настоящем документе термин «моль» в отношении PET означает молярное количество, которое вычисляют с применением молекулярной массы звена PET, которая составляет 192,17 г/моль.

Примеры

[00155] Следующие примеры предназначены для иллюстрации, но не ограничения описанных вариантов осуществления.

Пример 1

[00156] Полиэтилентерефталат (1000 г) вводили в реактор. Добавляли дихлорметан (500 г), и смесь перемешивали при комнатной температуре и при атмосферном давлении в течение около 40 минут. Затем добавляли метоксид натрия и метанол, и реакционную смесь перемешивали и нагревали в течение 120 минут (см. данные о количествах, времени и температуре в приведенной ниже таблице).

[00157] Реакционную смесь затем фильтровали, и осадок на фильтре промывали метанолом. Осадок на фильтре затем плавил и фильтровали при 140°C, чтобы удалить любые непрореагировавшие материалы. Профильтрованный диметилтерефталат затем дистиллировали в вакууме при 200°C. Полученную в результате фильтрации жидкость дистиллировали с получением растворителей и моноэтиленгликоля.

Пример	Масса метанола (г)	Масса метоксида натрия (г)	Продолжительность реакции (минут)	Температура реакции (°C)	Выход (%)
1A	667	32	120	55	90
1B	600	54	120	50	90
1C	580	50	120	60	90

Пример 2

[00158] Полиэтилентерефталат (1000 г) вводили в реактор. Добавляли DMSO (500 г), и смесь перемешивали при комнатной температуре и при атмосферном давлении в течение около 40 минут. Затем добавляли метоксид натрия (45 г) и метанол (550 г), и реакционную смесь перемешивали и нагревали при 55°C в течение 120 минут.

[00159] Реакционную смесь затем фильтровали, и осадок на фильтре промывали метанолом. Осадок на фильтре затем плавил и фильтровали при 140°C, чтобы удалить любые непрореагировавшие материалы. Профильтрованный диметилтерефталат затем дистиллировали в вакууме при 200°C. Полученную в результате фильтрации жидкость дистиллировали с получением растворителей и моноэтиленгликоля.

[00160] Диметилтерефталат был получен с выходом 89%.

Пример 3

[00161] Полиэтилентерефталат (10000 г) обрабатывали метанолом (6000 г) при 60°C в течение одного часа. Метанол затем сливали. После слива метанола реактор нагревали до температуры от 60°C до 70°C, и добавляли метоксид натрия (раствор 25 мас.% в метаноле). Через 30 минут после добавления метоксида натрия добавляли остаток метанола. Реакцию прекращали через 3 часа после добавления метоксида натрия. Реакционную смесь охлаждали при комнатной температуре и затем фильтровали, чтобы отделить MEG, метоксид натрия и остаточный метанол от DMT и непрореагировавшего материала. Фильтрацию осуществляли в экспериментах 3-5, причем в экспериментах 1 и 2 фильтрация оказалась невозможной даже с применением различных устройств для разделения твердых и жидких фаз (центрифуга, пресс-фильтр, вакуумный фильтр или нагнетательный фильтр). Поскольку фильтрация оказалась невозможной, была испытана дистилляция метанола с последующей дистилляцией MEG и последующей дистилляцией DMT из реакционной смеси с применением роторного испарителя. После

извлечения метанола реакционная смесь превращалась в пасту, из которой дистилляция MEG и DMT оказалась невозможной вследствие побочных реакций с загрязняющими веществами.

[00162] В экспериментах 3-5 после разделения твердой и жидкой фаз остаточный метанол и MEG выделяли из жидкой фазы в форме двух различных фракций с применением роторного испарителя. DMT успешно выделяли из твердой фазы с применением тонкопленочного испарителя.

[00163] В приведенной ниже таблице представлено выделение DMT и MEG при различных количествах метоксида натрия.

Эксперимент	NaOMe (г)	Массовое соотношение PET:NaOMe	Выделение чистого DMT ¹	Выделение чистого MEG ²
1	2000	5:1	Нет ³	Нет ³
2	1000	10:1	Нет ³	Нет ³
3	500	20:1	Да ⁴	Да ⁴
4	300	33:1	Да ⁴	Да ⁴
5	200	50:1	Да ⁴	Да ⁴

¹ Диметилтерефталат

² Monoэтиленгликоль

³ Суспензию нагревали в попытке испарения DMT и MEG, но это оказалось невозможным вследствие смешивания образующихся продуктов со всеми загрязняющими веществами.

⁴ Чистый DMT отделяли от осадка, в котором отсутствовали MEG и катализатор. Чистый MEG выделяли из маточного раствора и промывочных жидкостей, которые содержали менее чем 1% DMT.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ превращения сложного полиэфира в производное сложного эфира, включающий (i) смешивание сложного полиэфира с растворителем для набухания сложного полиэфира; и (ii) смешивание сложного полиэфира со смесью, содержащей спирт и субстехиометрическое количество алкоксида, где массовое соотношение сложного полиэфира к алкоксиду составляет от 20:1 до 125:1.

2. Способ по п. 1, в котором алкоксид выбран из группы, состоящей из алкоксида щелочного металла, алкоксида щелочноземельного металла, алкоксида металла, алкоксида аммония и любых их комбинаций.

3. Способ по п. 1, в котором алкоксид выбран из группы, состоящей из метоксида натрия, метоксида кальция, этоксида калия, этилата калия, три-н-пропоксида алюминия, метоксида тетрабутиламмония и любой их комбинации

4. Способ по п. 1, в котором алкоксид представляет собой метоксид натрия.

5. Способ по любому из пп. 1-4, в котором массовое соотношение сложного полиэфира и алкоксида составляет от около 40:1 до около 125:1.

6. Способ по любому из пп. 1-4, в котором процесс осуществляют при температуре от около 25°C до около 100°C.

7. Способ по любому из пп. 1-4, в котором процесс осуществляют при температуре от около 25°C до около 85°C.

8. Способ по любому из пп. 1-4, в котором процесс осуществляют при давлении ниже 120 фунтов на квадратный дюйм (psi).

9. Способ по любому из пп. 1-4, в котором процесс осуществляют при давлении ниже 100 фунтов на квадратный дюйм (psi).

10. Способ по любому из пп. 1-4, в котором спирт выбран из группы, состоящей из метанола, этанола, н-пропанола, изопропанола, трет-бутанола, этиленгликоля, глицерина, циклогексан-1,4-диилдиметанола, фенола, бензилового спирта и любых их комбинаций.

11. Способ по любому из пп. 1-4, в котором спирт представляет собой метанол.

12. Способ по любому из пп. 1-4, в котором растворитель выбран из группы, состоящей из неполярного растворителя, полярного апротонного растворителя, полярного протонного растворителя и любых их комбинаций.

13. Способ по любому из пп. 1-4, в котором растворитель представляет собой комбинацию полярного апротонного растворителя и полярного протонного растворителя.

14. Способ по любому из пп. 1-4, в котором растворитель выбран из группы, состоящей из диметилсульфоксида (DMSO), N,N-диметилформаида (DMF), ацетона, галогенированного растворителя, н-гексана, нитробензола, метанола, бензилового спирта, бензальдегида и любых их комбинаций.

15. Способ по любому из пп. 1-4, в котором растворитель представляет собой метанол.

16. Способ по любому из пп.1-4, где сложный полиэфир выбран из полиэтилентерефталата (PET), поли(этиленгликоль-со-1,4-циклогександиметанолтерефталата) (PETG), полигликолида или полигликолевой кислоты (PGA), полимолочной кислоты (PLA), поликапролактон (PCL), полигидроксипутирата (PHB), полиэтиленадипината (PEA), полибутиленсукцинат (PBS), поли(3-гидроксипутират-со-3-гидроксивалерата) (PHBV), полибутилентерефталата (PBT), политриметилтерефталата (PTT), полиэтиленнафталата (PEN), Vectran®, кутина и любых их комбинаций.

17. Способ по любому из пп.1-4, в котором достигается выход производного сложного эфира по меньшей мере 80%.

18. Способ по любому из пп.1-4, в котором достигается выход производного сложного эфира по меньшей мере 90%.

19. Способ по любому из пп.1-4, в котором достигается выход производного сложного эфира по меньшей мере 95%.

20. Способ по любому из пп.1-4, в котором в результате образуется гликоль.

21. Способ по п.20, в котором гликоль включает моноэтиленгликоль, пропиленгликоль или бутиленгликоль.

22. Способ по п.20, в котором гликоль получают с выходом по меньшей мере 85 мол.%.