



УКРАЇНА

(19) UA (11) 82412 (13) C2  
(51) МПК (2006)  
C08G 63/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ БЕЗПОСЕРЕДНЬОГО І БЕЗПЕРЕРВНОГО ВИГОТОВЛЕННЯ ПОРОЖНИСТИХ ВИРОБІВ ІЗ РОЗПЛАВУ ПОЛІМЕРУ ТА ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЙОГО ЗДІЙСНЕННЯ

1

(21) а200605747  
(22) 28.05.2004  
(24) 10.04.2008  
(86) РСТ/EP2004/005769, 28.05.2004  
(31) 103 56 298.2  
(32) 28.11.2003  
(33) DE  
(46) 10.04.2008, Бюл.№7, 2008 рік  
(72) ОТТО БРІГІТТА, ШЕФЕР РОЛАНД, БАХМАНН ХОЛЬГЕР, ХЬОЛЬТІНГ ЛЮДВІГ, ДАЙСС ШТЕФАН  
(73) ЛУРГІ ЦІММЕР ГМБХ  
(56) US 5 945 460 A, 31.08.1999  
WO 98/41559 A, 24.09.1998  
EP 1 188 783 A, 20.03.2002  
EP 0 727 303 A, 21.08.1996  
US 5 928 596 A, 27.07.1999  
(57) 1. Спосіб виготовлення формованих виробів із вмістом ацетальдегіду максимум  $8\text{млн}^{-1}$  із розплаву висококонденсованого поліестеру, причому як кінцевий реактор використовують самоочисний реактор поліконденсації високої в'язкості або двопривідний реактор, який відрізняється тим, що поліконденсат між реактором поліконденсації і формувальними пристроями підтримують у стані розплаву, а між кінцевим реактором і формувальними пристроями розплав не дегазують, а до основного потоку розплаву перед входом формувальних пристроїв один або максимум два рази додають речовину, що зменшує вміст ацетальдегіду, або суміш речовин, що зменшують вміст ацетальдегіду.  
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що 50-100% розплаву, що виходить із кінцевого реактора, подають до формувальних пристроїв.  
3. Спосіб за одним із пп. 1-2, який відрізняється тим, що встановлення тиску живлення формувальних пристроїв розплавом здійснюють шляхом відведення частини розплаву.  
4. Спосіб за одним із пп. 1-3, який відрізняється тим, що керування тиском розплаву у трубопроводі здійснюють безпосередньо перед формувальними пристроями і встановлюють тиск від 1 до 20 бар, переважно  $10\pm 1$  бар, шляхом регулювання відведеного потоку розплаву.  
5. Спосіб за одним із пп. 1-4, який відрізняється тим, що попередньо передбачена естеризація і

2

відведену частину розплаву повертають назад на естеризацію і/або до гранулювального пристрою.  
6. Спосіб за одним із пп. 1-5, який відрізняється тим, що попередньо передбачена естеризація і від 0 до 50% розплаву, що виходить із кінцевого реактора, повертають назад на естеризацію і до гранулювального пристрою.  
7. Спосіб за одним із пп. 1-6, який відрізняється тим, що попередньо передбачена естеризація і максимум 20%, переважно 10% розплаву, що виходить із кінцевого реактора, повертають назад на естеризацію.  
8. Спосіб за одним із пп. 1-7, який відрізняється тим, що попередньо передбачена естеризація і до високов'язкого розплаву, повернутого на естеризацію, додають максимум 10% етиленгліколю.  
9. Спосіб за одним із пп. 1-8, який відрізняється тим, що використовують паралельно принаймні два кінцевих реактори, які постачають розплав різним формувальним пристроям.  
10. Спосіб за одним із пп. 1-9, який відрізняється тим, що розплав із одного реактора подають до принаймні двох формувальних пристроїв.  
11. Спосіб за одним із пп. 1-10, який відрізняється тим, що передбачене розгалуження розплаву, причому перед першим розгалуженням розплаву застосовують принаймні один насос підвищення тиску.  
12. Спосіб за одним із пп. 1-11, який відрізняється тим, що основний потік розплаву із кінцевого реактора подають до парної кількості формувальних пристроїв.  
13. Спосіб за одним із пп. 1-12, який відрізняється тим, що до основного потоку розплаву перед входженням до формувального пристрою додають речовину чи суміш речовин у вигляді твердого матеріалу чи суспензії.  
14. Спосіб за одним із пп. 1-13, який відрізняється тим, що після першого насоса підвищення тиску застосовують пристрій для введення домішок.  
15. Спосіб за одним із пп. 1-14, який відрізняється тим, що у трубопроводі для розплаву після останнього розподільника розплаву і перед кожним формувальним пристроєм застосовують пристрій для введення домішок.  
16. Спосіб за одним із пп. 1-15, який відрізняється тим, що до розплаву за допомогою встановле-

(13) C2

(11) 82412

(19) UA

них після останнього розподільника розплаву пристроїв введення домішок перед різними машинами попереднього формування вводять різні домішки і/або різні інші речовини.

17. Спосіб за одним із пп. 1-16, який **відрізняється** тим, що середній час перебування розплаву між останнім пристроєм введення домішок і входом до формувального пристрою становить максимум 6 хвилин, переважно максимум 2 хвилини.

18. Спосіб за одним із пп. 1-17, який **відрізняється** тим, що після першого пристрою введення домішок у трубопроводі для розплаву застосовують статичний змішувальний елемент з мінімальною довжиною 15D.

19. Спосіб за одним із пп. 1-18, який **відрізняється** тим, що після другого пристрою введення домішок у трубопроводі для розплаву безпосередньо перед рухомих трубним шарнірним з'єднанням, в якому трубний шарнірний пристрій орієнтований горизонтально з вертикальною віссю обертання, застосовують статичний змішувальний елемент з мінімальною довжиною 3D.

20. Спосіб за одним із пп. 1-19, який **відрізняється** тим, що домішка містить принаймні одну фосфоромісну сполуку.

21. Спосіб за одним із пп. 1-20, який **відрізняється** тим, що домішка містить принаймні одну речовину, яка зменшує вміст ацетальдегіду.

22. Спосіб за одним із пп. 1-21, який **відрізняється** тим, що середній час перебування розплаву між кінцевим реактором і входом формувального пристрою становить максимум 30 хвилин, переважно максимум 15 хвилин, особливо переважно 12 хвилин.

23. Спосіб за одним із пп. 1-22, який **відрізняється** тим, що трубопровід для розплаву між останнім пристроєм введення домішок і входом формувального пристрою виконаний з можливістю здійснення переміщення формувального пристрою принаймні на 100см, переважно принаймні на 50см, особливо переважно максимум на 30см.

24. Спосіб за одним із пп. 1-23, який **відрізняється** тим, що трубопровід для розплаву розрахований на робочий тиск максимум 200 бар і температуру максимум 320°C, переважно 280-285°C.

25. Спосіб виготовлення формованих виробів із розплаву висококонденсованого поліестеру, який **відрізняється** тим, що

- передбачена естеризація,
- 50-100% розплаву, що виходить із кінцевого реактора, подають до формувальних пристроїв,
- відведену частину розплаву повертають назад на естеризацію і/або до грануляційного пристрою,
- основний потік розплаву із кінцевого реактора подають до парної кількості формувальних пристроїв,
- у трубопроводі для розплаву після останнього розподільника розплаву і перед кожним формова-

льним пристроєм застосовують пристрій для введення домішок,

- до основного потоку розплаву перед входженням до формувального пристрою додають принаймні одну речовину, що зменшує вміст ацетальдегіду, або принаймні одну суміш речовин, що зменшують вміст ацетальдегіду, у вигляді твердого матеріалу чи дисперсії,

- поліконденсат між реактором/реакторами поліконденсації і формувальними пристроями підтримують у стані розплаву, а між кінцевим реактором і формувальними пристроями розплав не дегазують.

26. Пристрій для виготовлення формованих виробів із розплаву висококонденсованого поліестеру, причому розплав між реактором поліконденсації і формувальними пристроями не застигає, а між кінцевим реактором і формувальними пристроями відсутній пристрій для дегазації, який **відрізняється** тим, що у трубопроводі для розплаву між реактором поліконденсації і формувальним пристроєм встановлено принаймні два пристрої для введення домішок.

27. Пристрій за п. 26, який **відрізняється** тим, що паралельно розміщені трубопроводи для подачі головного потоку розплаву до формувальних машин мають однакову конструкцію.

28. Пристрій за п. 27, який **відрізняється** тим, що для надання розплаву однорідності перед кожним розгалуженням встановлені статичні змішувачі, довжина яких у 1-6 разів, переважно у 1-3 рази, перевищує внутрішній діаметр трубопроводу.

29. Пристрій за одним із пп. 27-28, який **відрізняється** тим, що трубопровід між останнім пристроєм для введення домішок і формувальною машиною виконано гнучким із забезпеченням можливості горизонтального переміщення формувальної машини.

30. Пристрій за одним із пп. 27-29, який **відрізняється** тим, що гнучкий трубопровід, який має трубне шарнірне з'єднання, шарніри якого мають або лише вертикальні, або лише горизонтальні осі обертання, встановлений між нерухомим трубопроводом для розплаву і формувальною машиною.

31. Пристрій за одним із пп. 27-30, який **відрізняється** тим, що трубопровід для розплаву між останнім пристроєм введення домішок і формувальною машиною виконаний зі здатністю забезпечення можливості горизонтального переміщення формувальної машини максимум на 100см, переважно максимум на 50см, особливо переважно максимум на 30см.

32. Пристрій за п. 26, який **відрізняється** тим, що трубопровід між останнім пристроєм для введення домішок і формувальною машиною містить трубне шарнірне з'єднання, виконане зі здатністю забезпечення можливості горизонтального переміщення формувальної машини.

Винахід стосується способу безперервного і безпосереднього виготовлення формованих виробів із розплаву висококонденсованого поліестеру.

Нижче формовані вироби називаються порожнистими виробами. Однак винахід може бути застосований також для виробництва фольги і плівки, які мають задовольняти такі ж вимоги, що й вказані порожнисті вироби.

Відомі ароматичні поліестери чи співполіестери, зокрема поліетилентерефталат (ПЕТФ) і його співполімери з низьким вмістом, наприклад, ізофталвої кислоти чи циклогександиметанол, полібутилентерефталат, політриметилентерефталат, поліетилен-нафталат та їх співполіестери, які служать вихідним матеріалом для виготовлення порожнистих виробів, після поліконденсації розплаву при певній внутрішній в'язкості (і. V.), яка, наприклад, у разі поліетилентерефталату і його низько модифікованих співполіестерів лежить у діапазоні від 0,65 до 0,90 дЛ/г, переробляють у машинах для лиття під тиском у порожнисті вироби.

Згідно з існуючим досі стандартний спосіб виготовлення поліетилентерефталату для застосування як упаковки для харчових продуктів, зокрема пляшок, терефталову кислоту або її естери у каскаді естеризації, який може складатися із одного чи кількох послідовно з'єднаних реакторів, естерифікують чи переестерифікують етиленгліколем.

Ці естери при подальшому підвищенні температури і зниженні тиску поліконденсують у розплав до поліетилентерефталату середньої внутрішньої в'язкості  $IV=0,55-0,65$  дЛ/г і продукт охолоджують і гранулюють. Поліконденсацію здійснюють зазвичай принаймні двома етапами у так званому реакторі попередньої конденсації і V наступному кінцевому реакторі; ці два реактори у подальшому разом називаються також реакторами конденсації. Може бути використана також більша кількість з'єднаних послідовно конденсаційних реакторів у залежності від продуктивності установок та інших особливостей.

Отриманий від кінцевого реактора розплав гранулюють і цей ПЕТФ-гранулят піддають твердофазній поліконденсації (Solid State Polykondensation, SSP) у реакторі в атмосфері інертного газу при температурах від 180 до 230°C до середньої в'язкості від 0,75 до 0,85 дЛ/г. Гранулят, як правило, продається під назвою кінцевого продукту. Користувачами цього грануляту є передовсім виробники порожнистих виробів, які мають у своєму розпорядженні машини для формоутворення. Фахівцям відомі різні типи формувальних машин, наприклад, машини для лиття під тиском і пневмоформувальні машини.

Часто у машинах для лиття під тиском виготовляють заготовки - так звані преформи - із яких у свою чергу у подальшій технологічній операції інший виробник, як правило, у іншому місці виробляє поліестерні пляшки методом пневмоформування. Представленим тут відповідним винаходом способом можуть бути виготовлені також інші форми виробів із поліестерного грануляту, наприклад, у машинах для формування плівок чи листів.

Твердотільну поліконденсацію застосовують головним чином із двох причин: для отримання

достатньої механічної стабільності готових пляшок в'язкість поліестеру має перевищувати рівень, звичайний для текстильних застосувань. Крім того, вміст ацетальдегіду у розплаві на виході кінцевого реактора має бути зменшений від 30-70 млн<sup>-1</sup> до < 1 млн<sup>-1</sup>, щоб якомога меншим був вплив на смак продукту, налитого у готові ПЕТФ-пляшки.

Ацетальдегід (AA) утворюється як звичайний і неunikний побічний продукт виготовлення ПЕТФ. Передовсім зі смакових мотивів вміст ацетальдегіду у готовій пляшці має бути відповідно низьким. Цим вмістом можна до певної міри керувати технологічними умовами поліконденсації і заключної фази твердофазної поліконденсації. В залежності від попередньої обробки полімерного розплаву («термічна передісторія»), умов твердофазної поліконденсації і експлуатаційних параметрів преформ-машини при розплавленні грануляту знову утворюється ацетальдегід. Під час виготовлення пляшок у пневмоформувальній машині концентрація ацетальдегіду змінюється лише незначною мірою.

У готовій пляшці для заповнення солодкими напоями вміст ацетальдегіду не повинен перевищувати 8 млн<sup>-1</sup>, а для заповнення водою - 4 млн<sup>-1</sup>.

Здійснення твердофазної поліконденсації потребує значних апаратних витрат. Перед твердофазною поліконденсацією аморфні пластинки мають бути кристалізовані у витратній стадії кристалізації з метою уникнення склеювання при наступній твердо фазній поліконденсації. У обох стадіях необхідні значні кількості інертного газу, який після використання має бути додатково очищений для повернення у технологічний процес.

Оскільки тим часом попит на поліестерні пляшки значно зріс, установи для виготовлення заготовок досягли розмірів, при яких видається економічно доцільним використання власної установи для синтезу поліестеру виключно для забезпечення виробництва заготовок. При цьому була б можливість готовий розплав поліестеру безпосередньо подавати до преформ-машини.

Тому були здійснені спроби виготовлення виробів за аналогією з виготовленням волокна безпосередньо із поліконденсаційного розплаву, оминаючи дуже витратні у коштах і часі стадії твердофазної поліконденсації.

Так, в [DE 195 03 053] описаний спосіб, згідно з яким розплав з виходу поліконденсаційного реактора змішують у оснащений статичними змішувальними елементами мішалці з інертним газом і нелеткою амідною сполукою, що зменшує вміст ацетальдегіду, і із застосуванням вакуумної дегазації за якомога коротший час і з якомога меншим зміщенням розплаву подають до формувальної установи для виготовлення преформ.

У [публікації DE 195 05 680] до поліконденсаційного розплаву з в'язкістю  $IV = 0,5-0,75$  дЛ/г додають інертний газ, здійснюють поліконденсацію у реакторі під вакуумом до в'язкості 0,75-0,95 дЛ/г і відразу після цього розплав подають на машину лиття під тиском.

[EP 0 842 210] вказує іншу можливість оминання твердофазної поліконденсації. Згідно з ним здійснюють поліконденсацію розплаву до в'язкості

0,65-0,85дл/г, поліестер охолоджують і гранулюють, знову нагрівають і після цього з утворенням великої площі поверхні шляхом розпилення з придатним промивним засобом звільняють від легких речовин таких як ацетальдегід.

В [EP 0 842 211] запропоновано спосіб, згідно з яким поліконденсаційний розплав переводять до дегазуючого екструдера з полімеризаційною компресійною зоною, одночасно подають і знову відводять придатний промивний засіб і оброблений таким чином розплав безпосередньо переводять до формувальної машини.

[EP 0 836 548] стосується апаратного виконання подачі поліконденсаційного розплаву через змішувальну ділянку і розподільник до машини лиття під тиском, не торкаючись подробиць способу.

[US 6,099,778] розкриває спосіб, згідно з яким поліконденсаційний розплав безпосередньо переводять до формувальної машини. Спосіб «зав'язаний» на умовах, що використовують каталізатор для поліконденсації, який не містить кобальту, додають сполуку, що знижує вміст ацетальдегіду і розплав перед подачею до формувальної машини дегазують під тиском від понад 25мм рт ст до майже нормального тиску, причому як дегазаційний пристрій може бути використаний, наприклад, дегазаційний екструдер чи інший придатний звичайний пристрій. Як речовини, що зменшують вміст ацетальдегіду, називаються в основному поліаміди, поліестераміди і поліетиленізофталат.

В [публікації WO 98/41381] описано пристрій і безперервний спосіб викотування формованих виробів із поліестеру з низьким вмістом ацетальдегіду із поліконденсаційного розплаву без проміжного затвердіння поліестеру. При цьому поліконденсаційний розплав у екструдері під тиском змішують з інертним газом, дегазують під вакуумом і у змішувальній зоні змішують зі сполукою, що зменшує вміст ацетальдегіду, і потім відразу ж подають до машини для лиття під тиском. Як речовини, що зменшують вміст ацетальдегіду, в принципі наводяться ті ж самі сполуки, що й у згаданій вище заявці США.

В [EP 0 968 243] описано подібний процес. Поліконденсаційний розплав подають до змішувальної установки, яка може складатися із статичного змішувача, шестерінчастого насоса або екструдера. До неї подають мастильний засіб, такий як азот чи діоксид вуглецю, і засіб для зменшення вмісту ацетальдегіду, такий як поліаміди чи поліестераміди. Із цієї змішувальної установки розплав через одне чи кілька сопел подають до швидкісного випарювача. В ньому розплав дегазують під вакуумом 5-50мм рт ст і подають до формувальної машини, причому ще раз може бути доданий засіб для зменшення вмісту ацетальдегіду.

У доповіді 25726. 02.2003 фірма Inventa-Fischer представила інший спосіб виготовлення заготовок безпосередньо із розплаву поліконденсату. Згідно з ним у виробничу лінію вбудовують реактор високої в'язкості, який виробляє преполімер поліетилентерефталату, і підвищують в'язкість до 0,85дл/г. Після цього до розплаву додають засіб для зменшення вмісту ацетальдегіду і у разі

потреби інші домішки, і суміш через змішувач переводять до машини для лиття під тиском.

У [публікації DE 100 45 719] запропоновано спосіб, згідно з яким після кінцевого реактора відгалужують частину розплаву поліконденсату і до цього часткового потоку у екструдері з двома шнеками додають засіб для зменшення вмісту ацетальдегіду, такий як амід полікарбонових кислот і високовалентні аміни, а також стабілізатори поліестеру, такі як триетилфосфат. У екструдері через дегазаційні штуцери видаляють газоподібні продукти реакції. Після цього частковий потік знову об'єднують з головним потоком. Перевагою цього способу є те, що витратний дегазаційний екструдер має бути розрахований лише на частковий потік поліконденсаційного розплаву і відповідно є дешевшим. Однак принципова необхідність у дегазації залишається.

Як інші засоби для зменшення вмісту ацетальдегіду, при використанні яких більше не потрібна твердофазна поліконденсація, в [US 6,274, 212] запропоновано сполуки, що мають принаймні два водозаміщені, приєднані до атомів вуглецю гетероатоми, і при реакції в поліестері утворюють ограничені сполуки, що мають принаймні два гетероатоми в 5- чи 6-членному кільці. Як можлива сполука цієї групи названий антраміламід. Ці домішки у формі суспензії можуть бути набризані на гранули поліестеру, у формі маточної суміші домішані до гранул поліестеру або після розплавлення гранул - до розплаву.

Недоліками описаних способів є те що вони потребують використання дорогого газу-носія для дегазації розплаву і застосування додаткового пристрою для дегазації, що пов'язано зі значними і тому дорогими апаратними витратами, і зрештою - в залежності від моменту часу внесення засобу, що поглинає ацетальдегід, не у кожному разі усувається повторне утворення ацетальдегіду.

Тому в основу винаходу покладено задачу розробки способу безперервного безпосереднього виготовлення порожнистих виробів із ароматичних поліестерів та їх співполімерів, який здійснюється простішими апаратними засобами, спричинює менші витрати на додаткові хімікати і разом з тим забезпечує дотримання, а то й покращення високих параметрів поліестеру для порожнистих виробів, зокрема для посуду для продуктів харчування і зокрема для пляшок для напоїв, такі як в'язкість, колір і вміст ацетальдегіду.

Неочікувано було встановлено, що ця задача може бути вирішена у способі виготовлення формованих виробів із висококонденсованого розплаву полімера, згідно з яким розплав між реактором чи реакторами поліконденсації і формувальними пристроями не застигає, а між кінцевим реактором і формувальними пристроями відсутні пристрої для дегазації.

Перевагою такого способу є те, що не потрібні ні додаткова стадія твердофазної поліконденсації з відповідними пристроями гранулювання, кристалізації і дегазації і високими витратами газу, ні дорогий у конструюванні, виготовленні і обслуговуванні дегазаційний екструдер. Із рівня техніки такий спосіб не відомий.

Відповідний винахідові спосіб придатний для виготовлення формованих виробів із високов'язких розплавів, що складаються із ароматичних поліестерів чи співполіестерів, що містять одну чи кілька дикарбонових кислот чи їх метилові естери, такі як терефталова кислота, ізофталова кислота, нафталіндикарбонова кислота і/або 4,4-бісфенілдикарбонова кислота і один чи кілька діолів, таких як етиленгліколь, пропіленгліколь, 1,4-бутандіол, 1,4-циклогександиметанол, неопентилгліколь і/або діетилгліколь.

Ці вихідні сполуки можуть бути відомим чином оброблені безперервним способом естеризації чи переестеризації із застосуванням відомих катализаторів з наступною, поліконденсацією розплаву у модифікованих реакторах поліконденсації під вакуумом до високов'язких розплавів поліестерів. Використовують переважно поліетилентерефталатні гомополімери чи їх співполімери із вмістом співмономерів менше 10мас. %.

Полімерний розплав із кінцевого реактора через визначену розподільну систему трубопроводів безпосередньо подають до формувальних машин. При виході із кінцевого реактора розплав має переважно внутрішню в'язкість (I. V.) від 0,74 до 0,85дл/г. Оскільки продуктивність кінцевого реактора при короткочасній зупинці одного чи кількох формувальних пристроїв внаслідок дефекту чи потреби у технічному обслуговуванні не може бути негайно узгоджена зі зміненою кількістю відбирного розплаву, у переважній формі виконання відповідного винахідові способу до 50%, переважно до 20%, а особливо переважно максимум 10% потоку розплаву через клапан регулювання продукту повертають на стадію естерифікації. Відведення цієї частини розплаву здійснюють переважно після насоса, яким подають розплав із кінцевого реактора. На шляху до стадії естерифікації високов'язкий розплав у разі потреби гліколізують шляхом додавання максимум 10% етиленгліколю і знову змішують з розплавом низької в'язкості у стадії естерифікації.

На вибір частина основного потоку розплаву може бути подана на гранулювальний пристрій. Отриманий таким чином гранулят поліестеру може бути використаний самим виробником для виробництва заготовок або проданий. Перед переробкою отриманого таким чином грануляту у заготовки для виготовлення пляшок слід лише здійснити модифіковане сушіння, яке запобігає склеюванню лише незначною мірою кристалізованих пластинок. Завдяки цьому можуть бути передовсім компенсовані коливання у відбиранні розплаву формувальними машинами.

Описане відведення частини розплаву уможливає також регулювання тиску розплаву, поданого до формувальних машин, незалежно від поточної продуктивності кінцевого реактора. Завдяки цьому можуть бути компенсовані передовсім коливання у споживанні розплаву формувальними машинами.

Керування тиском у трубопроводі для розплаву здійснюють безпосередньо перед формувальними пристроями; тиск встановлюють у діапазоні

від 1 до 20бар, переважно 10±1 бар шляхом регулювання відведення частини потоку розплаву.

Як кінцевий реактор може бути використаний, наприклад, реактор поліконденсації для досягання високої внутрішньої в'язкості, як описано в [EP 0320586]. Як кінцевий реактор придатний також так званий двопривідний реактор (виробник: фірма Zimmer AG), описаний, наприклад, у [US 3,617, 225]. Він замість суцільного вала містить членований вал, на якому встановлені перемішувальні елементи. Кожен з половинних валів має окремий привід. Завдяки цьому можливе узгодження швидкості обертання з умовами реакції, зокрема з в'язкістю розплаву полімера.

Для підвищення гнучкості установки проміжний продукт із реактора попередньої конденсації може бути поданий на принаймні два під'єднаних паралельно кінцевих реактори, які постачають розплав різним формувальним пристроям.

Це може бути доцільним, наприклад, коли мають бути мають бути виготовлені продукти, що відрізняються кінцевою в'язкістю. Тоді обидва кінцеві реактори можуть працювати з різними експлуатаційними параметрами і можуть бути значною мірою дотримані економічні переваги установки великої продуктивності. Описані нижче форми виконання стосуються частини установки після кінцевого реактора, незалежно від того, один чи два кінцевих реактори отримують продукти від реактора попередньої конденсації.

Розплав від одного кінцевого реактора подають переважно до принаймні двох формувальних пристроїв. Для забезпечення безперервної подачі розплаву до формувальних пристроїв перед першим розділенням потоку розплаву в залежності від втрати тиску у загальній системі передачі розплаву додатково до вихідного насоса кінцевого реактора використовують ще один пристрій для підвищення тиску.

Шлях розплаву між першим пристроєм підвищення тиску і формувальними пристроями розрахований таким чином, що конфігурація трубопроводної системи і відстані до кожної формувальних пристроїв однакові, і таким чином увесь розплав піддається якомого більш однакової тепловій обробці. Цього досягають шляхом виконання трубопроводів для розплаву симетричними. Всередині кожного трубопроводу і перед кожним розгалуженням градієнт температури в розплаві ще раз вирівнюють за допомогою статичних перемішувальних елементів. При цьому перемішувальні елементи мають бути встановлені якомога ближче до місця розгалуження. При цьому довжина цих статичних мішалок становить максимум 1-6, переважно 1-3 внутрішнього діаметра трубопроводу.

Для досягнення оптимальної симетрії системи трубопроводів для розплаву основний потік розплаву із кінцевого реактора подають переважно до парної кількості формувальних пристроїв. Перевагу має конфігурування формувальних машин блоками по 4 штуки. Це означає, що останнє розгалуження основного потоку розплаву здійснюють на чотири труби, які потім безпосередньо ведуть кожна до свого формувального пристрою. З міркувань забезпечення симетрії здійснюється розгалуження

на два трубопроводи. Це означає, що кожен кінцевий реактор постачає розплав для чотирьох, воєсьми чи 16 і т.д. формувальних пристроїв. Кількість розгалужень залежить від загальної продуктивності установки і від індивідуальної продуктивності використовуваних формувальних пристроїв. Кількість виконаних послідовно розгалужень може перебувати переважно у діапазні від 1 до 4.

Для дотримання низького вмісту ацетальдегіду у заготовках до надходження у формувальні пристрої до основного потоку розплаву один раз або максимум двічі додають речовину, що зменшує вміст ацетальдегіду, або суміш речовин, що змішують вміст ацетальдегіду. Ця речовина або ця суміш речовин у подальшому заради наочності викладення називається об'єднуючим терміном "домішка". Домішку за допомогою статичних, охолоджуваних у разі потреби змішувальних агрегатів, вмонтованих у трубопроводи, рівномірно розподіляють у розплав полімера, в якому відбувається реакція з кінцевими групами вінілового естеру поліестеру і/або з наявним ацетальдегідом.

Домішку вводять у потік розплаву у вигляді твердої речовини, суміші твердих речовин або у формі суспензії.

Домішка може містити окрему сполуку або суміш сполук, які окремо або у сукупності здатні зменшувати вміст ацетальдегіду у розплав полімера. Такі сполуки відомі із описаного рівня техніки.

Домішка може також містити сполуки, які значною мірою перешкоджають реакції розірвання ланцюгів поліестера і таким чином одразу ж усувають умови для утворення ацетальдегіду. Сполуки такого типу відомі також на нинішньому стані техніки. Можливе також застосування сполук карбоксифосфорної кислоти, як крім іншого описано в [DE 196 31 068], повний зміст якої залучається до цієї заявки.

Інші придатні фосфорвмісні стабілізуючі сполуки наведені у [заявці DE 103 37 522]. Було визначено, що одночасна домішка субстанцій обох класів приводить до особливо низького вмісту ацетальдегіду в преформах.

Якщо домішку вводять в процес у формі суспензії, то як диспергуючий засіб слід додавати переважно сполуку, яка також бере участь у реакції поліконденсації, наприклад, етиленгліколь, у випадку процесу з отримання поліетиленфталату. Суспензійна домішка може містити інші речовини, такі як барвники, поглиначі УФ-випромінювання, а також кисню чи діоксиду вуглецю. Домішку додають до розплаву поліестеру за допомогою відомих із рівня техніки пристроїв внесення домішок. Придатні до цього пристрої описано, наприклад, у [DE 198 41 376, 198 51 948 і DE 100 49 617], однак, для цього можна використовувати й інші пристрої. Важливим для успішного застосування є, у будь-якому випадкові, короткий час перебування розплаву між кінцевим реактором і формувальними пристроями, а також рівномірний розподіл домішок у розплав, причому слід уникати серед іншого мертвих зон.

Доцільним є розміщення першого пристрою внесення домішки до трубопроводу для розплаву після першого насоса подачі продукту на виході

першого кінцевого реактора і перед першим пристроєм розподілення розплаву.

Таке внесення домішки у цьому місці знижує вміст ацетальдегіду до максимум  $25 \text{ млн}^{-1}$ , переважно до  $8 \text{ млн}^{-1}$ , а, в особливо переважних випадках, до величин, нижче від  $4 \text{ млн}^{-1}$  у преформін. При необхідності ці концентрації можуть бути досягнуті шляхом безпосереднього внесення домішок перед машинами формування. Тому переважна форма виконання винаходу містить додатковий пристрій внесення домішок після останнього розподільника розплаву і перед відповідним формувальним пристроєм.

Дякуючи цьому у двох послідовних точках основного потоку розплаву можна вносити домішку. Дякуючи цьому дозовані кількості домішок можна узгодити з новими умовами, наприклад, з кількістю ацетальдегіду, що утворився під час транспортування розплаву трубопроводом. Крім того, тут можна додатково дозувати, наприклад, фарбники, УФ-стабілізатори, домішки для покращення бар'єрних властивостей чи для підвищення термостабільності, тощо. Переробку і рівномірний розподіл цих речовин здійснюють як за допомогою статичних змішувальних елементів, так і через відтинки змішування формувальної машини. Ця система дозволяє, наприклад, виробляти заготовки для пляшок з найрізноманітнішими вимогами.

У подальшому переважному виконанні винайденого способу за допомогою першого пристрою внесення домішки додається домішка, яка містить не лише стабілізатор, а й, може містити речовину, яка знижує вміст ацетальдегіду. Дякуючи застосуванню стабілізатора при застосуванні понижуючих вміст ацетальдегіду речовин з вмістом азоту можливі зміни фарби поліестеру тримаються на найнижчому рівні. Особливу перевагу надають стабілізаторові із групи карбоксифосфонових кислот.

Для можливості подальшого ефективного контролю вмісту ацетальдегіду у заготовці час перебування розплаву між останнім внесенням домішок і надходженням до пристрою формування повинен бути якомога коротшим. Бажано цей шлях створювати таким, щоб час перебування на цьому відтинкові складав менше 6 хвилин, переважно менше 2 хвилин.

Кількість дозованих домішок залежить від вмісту ацетальдегіду після поліконденсації, часу перебування і температури у трубопроводі для розплаву, а також бажаної концентрації у формованому виробі. Чим довше час перебування розплаву у трубопроводі, тим більше повинна бути кількість домішки.

Середній час перебування розплаву між кінцевим реактором і входом до формувального пристрою при цьому не може мати довільно великого значення. Оскільки він вимушено збільшується при збільшенні продуктивності кінцевого реактора, оскільки при цьому розплав розподіляється між більшою кількістю формувальних пристроїв, що потребує більшої кількості ступенів розгалуження і більшої загальної довжини трубопроводів для розплаву.

У будь-якому випадку бажано, щоб середній час перебування розплаву між кінцевим реактором

і входом до формувального пристрою складав максимум 30 хвилин, переважно 15 хвилин, і особливо переважно 12 хвилин

Для запобігання утворенню градієнтів температур і підвищення точкового розкладу розплаву встановлено поперемінно статичні змішувачі, які протидіють антициклічному перемішуванню крайових шарів розплаву полімеру з центральною масою.

Для досягнення найкоротшого часу перебування розплаву між кінцевим реактором і формувальними пристроями статичні змішувачі виконано якомога коротшими. Їх довжина становить максимум шість, переважно три діаметри відтинку труби, в яку вони вмонтовані.

Звичні зараз машини для виготовлення преформ сконструйовані таким чином, що призначена для входу розплаву частина машини повинна змішуватися з метою очистки і технічного обслуговування, наприклад, раз щодня з робочої позиції в позицію технічного обслуговування. Це не пов'язано зі складностями, коли на машину виготовлення заготовок подається гранулят полімеру, а сама вона оснащена екструдером розплавлення. Однак, у винайденому способі розплаву полімеру у високою в'язкістю подають до формувального пристрою по жорсткому трубопроводі із подвійною оболонкою. Для придатного з'єднання між пристроєм внесення останньої домішки і рухомою формувальною машиною винахід передбачає гнучкий трубопровід, наприклад, трубне шарнірне з'єднання у якості постійного з'єднання між нерухомим трубопроводом для розплаву і рухомою формувальною машиною. Дякуючи трубному шарнірному з'єднанню, забезпечується горизонтальне зміщення формувальної машини на максимум 100см, переважно на максимум 50см, а особливо переважно на 30см. При цьому шарнірне з'єднання труб у горизонтальному положенні може мати вертикальні осі обертання, а у вертикальному - горизонтальні.

На переході до преформ-машини слід підтримувати постійний тиск. Для досягнення постійної подачі розплаву до формувальної машини слід встановити тиск від 1 до 20бар, переважно 10±1бар. Таке регулювання тиску здійснюють відповідно до винаходу шляхом регулюваного повернення зайвої кількості розплаву до стадії переестеризації і/або до гранулювального пристрою. Вимірювання тиску здійснюють безпосередньо перед преформ-машиною. Переважна температура розплаву становить від 280 до 285°C.

На фігурі зображено приклад виконання винайденого способу і винайдений пристрій, не обмежуючи винаходу цією формою виконання.

Преполімер із реактора попередньої конденсації конденсують у кінцевому реакторі 1, наприклад, типу HVSR або у реакторі з подвійним приводом до потрібної в'язкості і виводять за допомогою вихідного насоса 2. Після проходження статичний змішувальний елемент 3x3D до потоку розплаву додають через перший пристрій введення потрібну кількість домішки, а, при необхідності, інші речовини, які рівномірно розмішують у змішувальному елементі 15D. Підвищення тиску

можна здійснювати бустерним насосом 5 в залежності від втрати тиску при розподілі розплаву на шляху до преформ-машин. У контурі регулювання тиску розплаву на вході преформ-машин здійснюють шляхом вимірювання тиску датчиком РС і наступного відведення частини основного потоку розплаву через регульований насос 6 на гранулятор 7. Подібним чином через не зображений насос відведення частина відведеного розплаву може бути подана до також не зображеної зворотної стадії переестеризації. Основний потік розплаву подають через кілька трубопроводів до преформ-машин, при цьому, перед кожним розгалуженням розміщено статичний змішувач 8. Після останнього розгалуження через другий пристрій внесення домішок A2 здійснюють внесення домішки чи інших речовин, які гомогенізують у наступному змішувальному елементі 8 і подають через не зображений на фігурі шарнірний трубопровід до преформ-машини.

#### Приклади

У подальшому винахід детально ілюстровано за допомогою кількох прикладів, які в жодному разі не обмежують його. Вказані технічні характеристики визначали таким чином:

Внутрішню в'язкість (I.V.) вимірювали при температурі 25°C у розчині 600мг поліестеру в 100мл суміші з фенолу і 1,2 дихлорбензолу (масове співвідношення 3:2).

Концентрацію кінцевої групи COOH визначали методом фотометричного титрування розчину поліестеру у суміші о-крезолу і хлороформу (масове співвідношення 70:30) за допомогою 0,05М етанолового розчину їдкої калі відносно бромтимолового синього.

Вимірювання величин зафарблення L і b здійснювали за методикою HUNTER. Пластівці з поліестеру спочатку протягом однієї години кристалізували у сушильній шафі при температурі 135±5°C. Після цього визначали величини зафарблення шляхом вимірювання у тридіапазонному колориметричному пристрої кольорового відтинку проби поліестеру трьома фотоелементами, перед якими встановлено червоний, зелений та синій фільтри (відповідно, величини X, Y і Z); обробку результатів здійснювали за формулами фірми HUNTER:

$$L = 10\sqrt{Y}$$

i

$$b = \frac{7,0}{\sqrt{Y - 0.8467Z}}$$

Ацетальдегід видаляли шляхом нагрівання у закритій посудині із поліестеру і його вміст у газовому об'ємі посудини визначали методом газової хроматографії за допомогою Head space-Injektionssystem H540 фірми Perkin Elmer; несучий газ: азот; колонка 1,5м з неіржавіючої сталі; наповнювач Porapak Q, 80-100 меш; кількість проби: 2г; температура нагрівання: 150°C; час виміру 60хв.

Відважували зразки продукту і від початкової температури 35°C здійснювали нагрівання зі швидкістю 10К/хв. до температури 300°C, після чого визначали точку плавлення і енергію, необхідну для плавлення.

Розплав поліетилентерефталату високої в'язкості для описаних у прикладах дослідів отримували у реакторі поліконденсації безперервної дії типу HVSR (High Viscosity Self-cleaning Reactor = самоочисний реактор високої в'язкості), описаному, наприклад, у [EP 0 320 586]. Такий реактор має внутрішній вал з обігрівними лопатками спеціальної форми, які постійно повертають до процесу розплаву високої в'язкості, що налипає на вал чи на поверхні стінок. Вихідним продуктом був звичайний у торгівельній мережі гранулят для виготовлення пляшок під фруктові соки зі вмістом вуглецевої кислоти з внутрішньою в'язкістю  $I.V.=0,62$  дЛ/г. Висушений гранулят розплавляли в одношнековому екструдері фірми Hussmann, безперервно подавали до реактора HVSR й у щадному режимі конденсували у ньому при потоковій близько 20 кг/год, тисковій 0,1-0,5 мбар і температурі 275°C-280°C до в'язкості 0,80-0,84 дЛ/г, вмісту ацетальдегіду близько 30 млн<sup>-1</sup> і значення кольору b в діапазоні від -3 до -4. Цей продукт за допомогою трибкового насоса безперервно подавали трубопроводом для розплаву, оснащеним статичним змішувальним елементом типу SMX фірми Sulzer, безпосередньо до преформ-машини XL 160 з модифікованим змішувальним елементом і двома кавітаційними пресс-формами для одночасного формування двох заготовок.

Для виконання різних вимог у дослідях кількість змішувальних елементів варіювали, причому завжди дотримувалась відповідність довжини змішувального елемента діаметрові трубопроводу ( $=1D$ ). Для компенсації градієнтів температур між краями і серединою розплаву у трубопроводі подачі розплаву альтернативно розміщали 3х3D змішувальні елементи по всій довжині трубопроводів, а для рівномірного внесення домішок - 15D змішувальні елементи після першого внесення домішки. При другому внесенні домішки у трубопроводі для розплаву безпосередньо перед трубним шарнірним з'єднанням, з горизонтальним шарніром з вертикальною віссю обертання виконували лише попереднє перемішування домішок за допомогою змішувальних елементів 3D. Статичний розподіл домішок відбувався лише у

модифікованому змішувальному елементі преформ-машини.

Під час дослідів кількість розплаву, що подавали на преформ-машину, варіювали у межах від 90% до 72% від кількості, що надходила від кінцевого реактора, шляхом підбору режиму руху преформ-машини. При цьому подачу розплаву на преформ-машину забезпечували регулюванням тиску перед машиною. Керування тиском здійснювали шляхом регулювання частини основного потоку розплаву, відбіраної за допомогою трибкового насоса. Відгалужену частину розплаву переробляли в грануляторі у пластівці. Ці пластівці у подальшому висушували у кристалізаторі в атмосфері азоту у якості несучого газу, кристалізували і далі переробляли в заготовки.

Для визначення якості продукції виготовлені таким способом гранулят і заготовки (розмелені в атмосфері азоту) досліджували у лабораторії описаними вище методами на предмет основних показників якості.

Дозування застосованих домішок, стабілізаторів і барвників здійснювали екструдером з бічним потоком фірми Hussmann у поєднанні з трибковим насосом. Під час дослідів проводили тестування наявних у продажу домішок як у рідкій, так і у твердій формі.

Основні параметри процесу і показники якості наведено в наступних таблицях 1-3. У них D означає діаметр трубопроводу, L-його довжину, L/D-відношення довжини трубопроводу для розплаву до його діаметру, t<sub>1</sub>-час перебування розплаву між внесенням другої домішки і входом до преформ-машини, p - системний тиск розплаву у кінці трубопроводу для розплаву, а T - температуру розплаву на виході з шарнірного з'єднання. Під домішкою 1 і домішкою 2 маються на увазі дозовані кількості домішок та інших речовин у дозувальних пристроях 1 і 2 відповідно. AA означає поглинач ацетальдегіду Acetaldehyd-Scavenger фірми Coca-Cola®, P-стабілізатор H-MOD фірми Rhodia, а D-барвник Estofil Blue фірми Clariant.

Розплав поліестеру на виході з реактора HVSR мав такі властивості:  $I.V.=0,83$  дЛ/г, вміст COOH=22 ммоль/кг, вміст AA=32 млн<sup>-1</sup>, колір b=-3 одиниці.



Таблиця 1

Дослід	Одиниця вимірювання	1	2	3	4	5	6	7
Потік, загальний	Кг/год	20	20	20	20	20	20	20
Потік преформ-машини	кг/год	18	18	18	18	18	18	18
	%	90	90	90	90	90	90	90
D	Мм	20	20	20	20	20	20	20
L	м	5	5	5	5	10	10	10
L/D		250	250	250	250	500	500	500
T <sub>1</sub>	хв	5,5	5,5	5,5	5,5	11	11	11
T <sub>2</sub>	сек.	285	285	285	285	285	285	285
P	бар	20	20	20	20	20	20	20
T	°C	282	282	282	282	284	284	284
АА-домішка 1	млн <sup>-1</sup>	немає	1000 АА	1000 АА	1000 АА	1000 АА	1000 АА	немає
				15Р	15Р	15Р	15Р	
АА-домішка 2	млн <sup>-1</sup>	немає	немає	500 АА	500 АА	500 АА	500 АА	немає
							0,5 D	
Заготовка:								
I.V.	дл/г	0,80	0,79	0,785	0,795	0,785	0,78	0,79
COOH	ммоль/кг	32	33	35	33	34	39	37
АА	млн <sup>-1</sup>	53	6,5	2,5	2,0	3,0	6,0	64
Колір b	од.	0,8	2,5	3,0	0	0,5	0,2	5,5

Таблиця 2

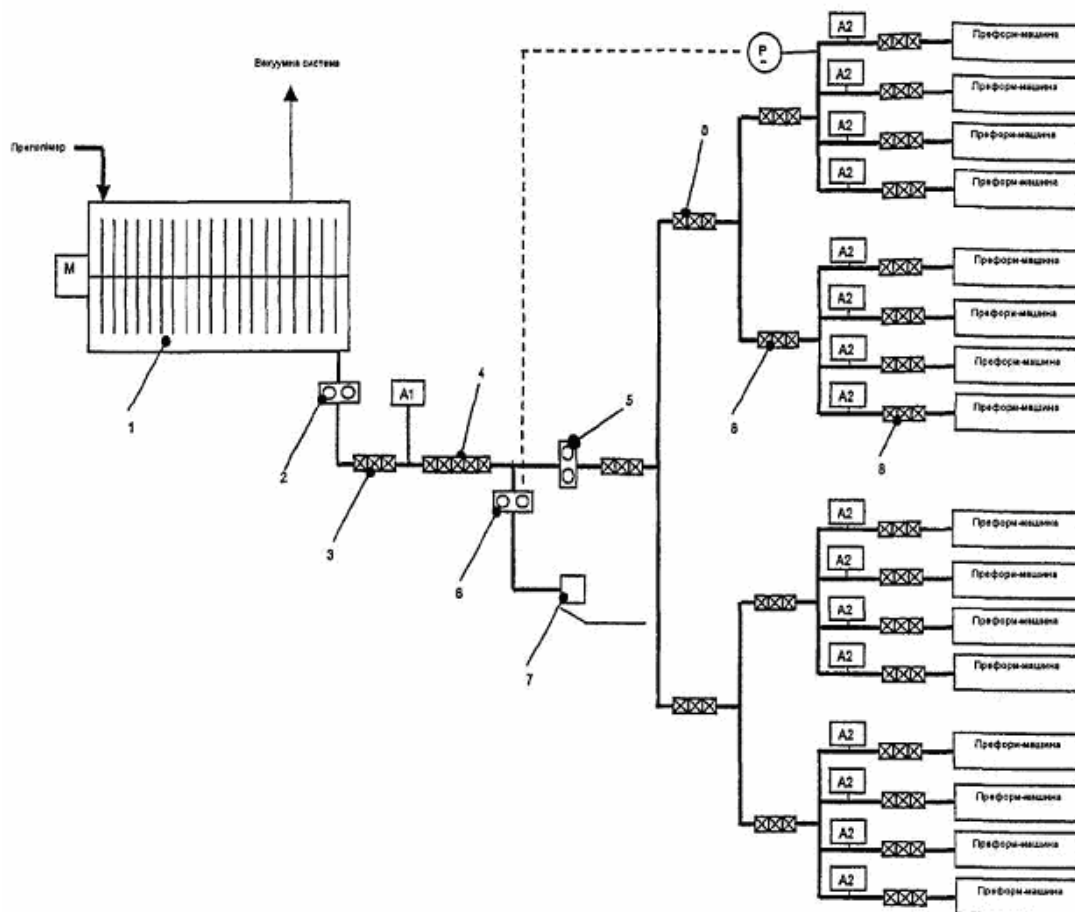
Дослід	Одиниця вимірювання	8	9	10	11	12	13
Потік, загальний	кг/год	20	20	20	20	20	20
Потік преформ-машини	кг/год	18	14,4	18	18	18	18
	%	90	72	90	90	90	90
D	мм	20	20	25	25	25	25
L	м	5	5	5	10	15	15
L/D		250	250	200	400	600	600
t <sub>1</sub>	хв	5,5	5,5	8,6	17,2	26	26
t <sub>2</sub>	сек.	285	350	285	285	285	285
P	бар	20	20	20	20	20	20
T	°C	282	282	283	284,5	286	286
АА-домішка 1	млн <sup>-1</sup>	1000 АА	1000 АА	немає	немає	немає	1500
		15Р	15Р				АА 25Р
АА-домішка 2	млн <sup>-1</sup>	500 АА	500 АА	немає	немає	немає	500 АА
Заготовка:							
I.V.	дл/г	0,793	0,796	0,80	0,78	0,775	0,76
COOH	ммоль/кг	34	33	34	40	45	46
АА	млн <sup>-1</sup>	1,9	2,8	61	80	95	8,5
Колір b	од.	0,3	0,9	1,3	5,7	5,9	3,4

Результати дослідів 1-7 наочно ілюструють вплив часу перебування розплаву внаслідок зменшення IV на зниження вмісту карбоксильної групи і зростання значення b кольору у заготовках. До-

датковий вплив на зниження вмісту можна побачити при застосуванні поглинача ацетальдегіду, однак ця дія майже компенсується при внесенні стабілізуючої сполуки у першу систему домішок.

У досліджах 10-12 було досліджено вплив подальшого збільшення часу перебування розплаву шляхом збільшення номінального діаметру трубопроводів, супроводжуваного підвищенням температури розплаву. Це призводило до подальшого погіршення якості заготовок із зростанням основного вмісту ацетальдегіду (концентрації ацетальдегіду без внесення поглинача). Для компенсації кількість внесенного поглинача з першою домішкою

Отриманий у дослідях гранулят обробляли у вібраційному кристалізаторі фірми Vibra протягом 30хв. при температурі в діапазоні від 190 до 205°C в атмосфері азоту з подальшим видаленням альдегіду з наступним звичним сушінням у шафі Челленджера протягом 4 годин при температурі 170°C і подальшою переробкою у лабораторній преформ-машині фірми Husky на заготовки вагою 28г із вмістом AA 5-6млн<sup>-1</sup>.



Тираж 26 прим.