



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102512** (13) **C2**  
(51) МПК (2013.01)  
**C08G 63/00**  
**C08K 5/49** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2009 09060</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Джерніган Мері Тереза (US)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>16.01.2008</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>ГРУПО ПЕТРОТЕМЕКС, С.А. ДЕ С.В.,</b> Ricardo Margain No. 444, Torre sur, Piso 16 Col. Valle del Campestre 66265 San Pedro Garza Garcia, Nuevo Leon, Mexico (MX)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>25.07.2013</b>	<b>(74)</b> Представник:	<b>Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>11/701,794</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2006/138406 A, 28.12.2006 WO 97/44376 A, 27.11.1997 WO 2005/061581 A, 07.07.2005 WO 2007/035256 A, 29.03.2007 WO 2004/078838 A, 16.09.2004 BASHIR Z ET AL: "ACETALDEHYDE GENERATION IN POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) RESIN FOR WATER BOTTLES" JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE: PART A - CHEMISTRY, MARCEL DEKKER, NEW YORK, NY, US, vol. A39, no. 12, 01.01.2002
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>02.02.2007</b>		
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>US</b>		
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>25.11.2009, Бюл.№ 22</b>		
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>25.07.2013, Бюл.№ 14</b>		
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>PCT/US2008/000560, 16.01.2008</b>		

**(54) ПОЛІЕФІРНІ ПОЛІМЕРИ З НИЗЬКОЮ НОРМОЮ УТВОРЕННЯ АЦЕТАЛЬДЕГІДУ І ВИСОКОЮ КОНЦЕНТРАЦІЄЮ КІНЦЕВИХ ВІНІЛЬНИХ ГРУП**

**(57) Реферат:**

Поліефірний полімер, що містить алкіленарилатні ланки, де вказаний полімер має величину  $It.V.$  щонайменше 0,72 дл/г, концентрацію кінцевих вінільних груп щонайменше 0,8 мікроеквівалентів на грам, норму утворення АА, меншу ніж 20 частин на млн., одержують шляхом додавання дезактиватора каталізатора або у кінці процесу поліконденсації, або при повторному розплавленні твердого поліефірного полімеру.

UA 102512 C2



## 1. Галузь техніки, до якої належить винахід

Даний винахід стосується поліефірного полімеру, способу одержання поліефірного полімеру, твердої частинки поліефірного полімеру і формованого виробу з нього. Більш конкретно, даний винахід стосується поліефірного полімеру, що включає алкіленарилатні ланки і має величину  $It.V.$  щонайменше 0,72 дЛ/г, концентрацію кінцевих вінільних груп ("VEG") щонайменше 0,8 мікроеквівалентів на грам, норму утворення ацетальдегіду меншу, ніж 20 частин на млн., і способу одержання такого поліефірного полімеру, твердої частинки такого поліефірного полімеру і формованого виробу, виготовленого з такого поліефірного полімеру.

## 2. Рівень техніки

Поліефірні полімери і, зокрема, поліетилентерефталатний полімер, широко застосовуються для виготовлення різних виробів, таких як листи, дошки, пляшки, формовані екструзією з роздуванням, екструдовані шаруваті матеріали, контейнери і пляшки для напоїв. Фізичні характеристики, які роблять поліефірні полімери і частинки поліефірних полімерів, таких як поліетилентерефталат (ПЕТ), потрібними для застосування як упаковки, включають міцність при ударі, формованість, яскравість, прозорість і неінтенсивність забарвлення. Однак, в залежності від конкретного застосування, існують інші характеристики і властивості, які є бажаними, зокрема, для виробів, формованих з роздуванням і витягуванням, таких як пляшки для газованих безалкогольних напоїв і пляшки для води.

Наприклад, однією звичайно бажаною характеристикою розплавів поліефірних полімерів і одержуваних з них твердих частинок (наприклад, гранул), є відносно висока молекулярна маса, що звичайно виражається через характеристичну в'язкість (" $[\eta]$ ") або (" $It.V.$ "). Одним відомим способом досягнення високих значень  $It.V.$  є використання полімеризації у твердому стані (тобто "твердофазова полімеризація"). Звичайно, полімеризація у твердому стані являє собою спосіб, за допомогою якого збільшують середню молекулярну масу твердих поліефірних полімерів. Для полімеризації у твердому стані є необхідним визначений мінімальний рівень кристалізації, оскільки в іншому випадку тверді частинки можуть злипатися одна з одною при температурах полімеризації у твердому стані. Під час полімеризації у твердому стані, кристалізація безперервно відбувається як з точки зору зростання ступеню кристалічності, так і підвищення досконалості кристалів, що проявляється у збільшенні температури плавлення. Наприклад, частково кристалізовані гранули ПЕТ можуть бути піддані дії температур, трохи нижчих температури плавлення кристалічної структури, протягом до 12 годин у псевдозрізженому шарі, що приводить до збільшення величини  $It.V.$  гранул ПЕТ, а також до підвищення кристалічності ПЕТ. Для видалення сполук, які є леткими при температурах полімеризації у твердому стані, включаючи ацетальдегід, присутній у твердих частинках поліефіру, можуть бути використані потік інертного газу або вакуум. Бажано було б не використовувати полімеризацію у твердому стані, але її відсутність робить проблематичною видалення ацетальдегіду. Ситуація додатково ускладнюється за рахунок присутності попередників ацетальдегіду, які можуть надалі утворювати ацетальдегід при розплавленні частинок поліефіру (наприклад, при пресуванні литтям з ПЕТ преформ для пляшок). Під час полімеризації у твердому стані, відбувається реакція попередників АА, таких як VEG, з кінцевими гідроксильними групами (HEG) або водою, з виділенням АА, що може бути частково видалений за допомогою інертного газу або вакууму. Якщо не використовувати полімеризацію у твердому стані, попередники ацетальдегіду можуть залишатися при концентрації, при якій вони присутні після проведення поліконденсації у розплаві. Крім того, якщо передбачається полімеризація у твердому стані, то попередники АА часто присутні у менших кількостях, внаслідок більш короткого часу перебування у розплавленій фазі.

Іншою звичайно бажаною властивістю є низька концентрація ацетальдегіду ("АА"). Ацетальдегід має помітний присмак і він може бути виключно небажаним при використанні у контейнерах для напоїв. Необхідно враховувати два відомих види АА. Перший є залишковим або вільним АА, що міститься у гранулах поліефіру або частинках поліефіру, які використовуються як вихідний матеріал для пресування литтям або формування екструзією з роздуванням. Другим видом АА є АА, що міститься у преформі, або АА, що утворюється при розплавленні гранул ПЕТ для виготовлення преформ пляшок. Попередники АА у твердих поліефірних частинках, хімічні сполуки або хімічні функціональні групи, які можуть реагувати при розплавленні поліефіру, можуть створювати неприйнятні концентрації АА у преформах. Крім того, при витримуванні поліефірного полімеру у розплавленому стані, як це відбувається у випадку лиття під тиском при виготовленні преформ для пляшок, утворюються нові попередники АА. При видуванні преформ у пляшки, неприйнятно високими вмістами АА є концентрації, які несприятливо впливають на смак напою, що міститься у цих пляшках. Особливо несприятливо присмак АА впливає на напої, які практично не мають смаку, такі як

вода. Для більшості пляшок для води потрібні преформи з більш низькими вмістами АА, ніж у випадку пляшок для газованих безалкогольних напоїв ("CSD"). Виробники, які застосовують поліефірні частинки для виготовлення преформ пляшок, хотіли б мати одну смолу, яку можна було б використовувати для виготовлення преформ як для пляшок для води, так і для пляшок для CSD. Це спростило б процес переробки матеріалів у переробній установці за рахунок можливості використання одного завантажувального бункера або одного типу завантажувального бункера, одного місця зберігання продукту або одного типу місця зберігання продукту і так далі. Більшість смол, що продаються для виготовлення пляшок для води, мають більш низьке значення Іт.В., ніж смоли, що продаються для пляшок для CSD. Смола подвійного призначення мала б досить високе значення Іт.В. для пляшок для CSD, і досить низьку норму утворення АА при плавленні для пляшок для води.

Відомий ряд способів, які стосуються розв'язання проблеми високих залишкових концентрацій АА у твердих поліефірних частинках і/або високих норм утворення АА при плавленні. Наприклад, у заявці, що знаходиться одночасно на розгляді патентного відомства, 11/229367, зареєстрованій 16 вересня 2005 р., розкритий спосіб одержання поліефірного полімеру, більш конкретно, спосіб одержання ПЕТ полімерів, який дозволяє одержувати поліефірні полімери з низьким вмістом залишкового АА і низькими нормами утворення АА внаслідок додавання різних типів солей амінів з фосфорвмісними кислотами до одержаного у присутності титанового каталізатора розплавленого поліефіру з відносно високим значенням Іт.В. Як варіант або додатково до інших способів, для того, щоб зробити прийнятною характеристику за АА для використання у пляшках для води смол, що використовуються у виробництві пляшок для CSD, виробники можуть додавати до смол поглиначі АА. Поглиначі АА значно підвищують вартість контейнера і часто негативно впливають на колір контейнера, роблячи його або більш жовтим, або більш темним, у порівнянні з аналогічним контейнером без доданого поглиначі АА. При використанні конкретних поглиначів АА, може також підвищуватися рівень чорних точок, присутніх у твердих частинках поліефіру і/або у розплавленій деталі, що приводить до небажаного підвищення числа чорних точок у подальших формованих виробах.

Іншим прикладом звичайно бажаної характеристики розплавів поліефірних полімерів і будь-яких поліефірних частинок, які одержують шляхом подальшого піддавання твердненню розплаву, є низька концентрація кінцевих вінільних груп. Кінцеві вінільні групи, представлені формулою  $-\text{CO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , є відомими попередниками АА. Загальноприйнятим механізмом утворення АА у розплавленому поліефірі є внутрішній розрив ланцюга поліефірного полімеру з утворенням кінцевої вінільної групи і кінцевої групи карбоксильної кислоти. Група VEG може взаємодіяти з групою HEG з утворенням залишкового або вільного АА і нового внутрішнього ефірного зв'язку. Тому існує поширена думка, що висока концентрація кінцевих вінільних груп є небажаною, внаслідок здатності кінцевих вінільних груп до хімічної взаємодії з утворенням АА під час подальшого формування з розплавленого поліефірного полімеру.

Крім того, у патентному документі U.S. 5852164 вказано, що для того, щоб поліпшити термостабільність розплаву значно модифікованих поліефірних полімерів, які містять майже у всіх прикладах близько 33 мольних процентів 1,4-циклогександиметанолу, приймаючи сумарний вміст діолу за 100 мольних процентів, переважно, щоб концентрація олефінових закінчень або кінцевих груп, яка є сумою кінцевих вінільних груп, кінцевих вініліденових груп і кінцевих метилциклогексенових груп, складала менше, ніж 25 екв./тонна. Звичайно, є небажаним, особливо у процесах лиття, коли характеристична в'язкість полімеру значно знижується при розплавленні, оскільки це може негативно впливати на властивості одержуваного виробу або деталі. Крім того, відомо, що кінцеві вінільні групи за екстремальних умов можуть також полімеризуватися у полівінілові ефіри, які здатні відщеплюватися з утворенням полієнів, і можуть бути причиною жовтого забарвлення ПЕТ.

Оскільки кінцеві вінільні групи є відомими попередниками АА, існує загальна тенденція проводити полімеризацію поліефірів у розплавленій фазі при температурах і продуктивностях, які перешкоджають утворенню АА при подальшому формуванні з розплаву. Це є особливо важливим, коли величину Іт.В. попередника формують у розплавленій фазі з подальшою полімеризацією у твердому стані, з одержанням величини Іт.В. продукту, прийнятною для даного застосування.

Але що звичайно не враховують, так це те, що важливим для утворення АА при плавленні є не той факт, що концентрація VEG є відносно високою, а чому або як підвищилася концентрація VEG. Якщо концентрація VEG є відносно високою внаслідок підвищеної температури в установці остаточної обробки, то тоді, за інших рівних умов, кількість АА, що утворюється при плавленні поліефіру, буде підвищуватися. Якщо концентрація VEG є відносно високою внаслідок зниженої швидкості реакції перетворення VEG в АА, тоді, за інших рівних умов,

менша кількість VEG буде перетворюватися в АА, внаслідок чого концентрація VEG буде збільшуватися, а кількість АА, що утворюється при плавленні полієфіру, буде знижуватися.

Легше впливати на швидкість перетворення VEG в АА, яке відбувається під час формування з розплаву, коли полієфір виробляють виключно у фазі розплаву. Причина полягає у тому, що спроби сповільнити швидкість реакції перетворення VEG в АА після одержання попередника полієфіру у фазі розплаву, звичайно негативно впливають під час полімеризації у твердому стані на швидкість поліконденсації. З іншого боку, можна використовувати традиційний спосіб, що включає полімеризацію у твердому стані і вплив на швидкість реакції перетворення VEG в АА на початку процесу лиття під тиском або на стадії, що передують екструзії, такий як стадія приготування суміші. Цей підхід звичайно є більш дорогим і/або проблематичним, ніж захід, який здійснюють у кінці процесу у розплавленій фазі, що використовується для одержання продукту або кінцевої величини It.V.

Полієфірний полімер з відносно високою концентрацією кінцевих вінільних груп, внаслідок застосування більш високих температур, і низькими нормами утворення АА є привабливим з економічної точки зору. Наприклад, було б бажано здійснювати процес виробництва ПЕТ при більш високих температурах і більш високій продуктивності, тим самим сприяючи зростанню високих концентрацій кінцевих вінільних груп до більш високих значень, ніж у відомих полімерах ПЕТ, при збереженні порівнянних норм утворення АА при подальших процесах переробки, таких як формування пляшок роздуванням. Спроби сповільнити швидкість реакції перетворення VEG в АА, що підвищує концентрацію VEG, дозволять використовувати більш високі температури при виробництві у фазі розплаву, що також підвищує концентрацію VEG, і, проте, одержувати низькі кількості АА, що утворюється при формуванні, у порівнянні з аналогічним випадком при більш високій температурі, але без спроб зниження швидкості реакції перетворення VEG в АА. Сповільнення швидкості реакції перетворення VEG в АА при більш високій температурі переробки може приводити до більшої кількості АА, що утворюється, або більшої кількості АА у преформі, ніж в аналогічному випадку при більш низькій температурі остаточної переробки. Потрібно зазначити, що для одержання дуже низьких значень вмісту АА у преформі, може бути необхідно використовувати температури переробки від низьких до середніх значень і концентрації каталізатора від низьких до середніх значень у поєднанні зі сповільненням швидкості реакції перетворення VEG в АА.

Таким чином, існує необхідність у полієфірному полімері з високим значенням It.V., яке одержують повністю у фазі розплаву, що виключає дорогу стадію полімеризації у твердому стані. Крім того, для того, щоб сповільнити реакцію перетворення VEG в АА, полієфірний полімер міг би бути підданий обробці майже у кінці всього виробничого процесу у фазі розплаву, і отже, концентрація VEG у твердих частинках полієфірних полімерів підвищується, у той час як кількість АА, що утворюється під час формування з розплаву, або вміст АА у преформі знижується, у порівнянні з варіантом без обробки. В одному варіанті здійснення полієфірний полімер може бути одержаний при більш високих температурах і більш високій продуктивності, що приводить до відносно високих концентрацій кінцевих вінільних груп, і потім може бути підданий обробці майже у кінці процесу одержання виключно у фазі розплаву, з тим, щоб сповільнити швидкість реакції перетворення VEG в АА, що приводить до відносно високих концентрацій кінцевих вінільних груп при все ще малих кількостях АА, що утворюється, при переплавленні за відсутності поглиначів АА у порівнянні з варіантом без обробки. В іншому варіанті здійснення існує особливо велика необхідність у смолах для виготовлення пляшок для води, які звичайно потребують низьких вмістів АА у преформах і пляшках, і у цих випадках температури переробки складали б величини від низьких до середніх значень, у поєднанні з обробкою для зниження швидкості реакції перетворення VEG в АА. Було б ще більш бажано, якщо аналогічний полієфір міг би бути використаний як вихідний матеріал, як для пляшок для газованих безалкогольних напоїв, так і для пляшок для води.

### 3. Суть винаходу

В одному аспекті винаходу пропонується спосіб одержання полієфірного полімеру, що включає:

а) поліконденсацію полієфірного полімеру у присутності одного або більше каталізаторів поліконденсації;

б) додавання щонайменше однієї додаткової сполуки, що включає дезактиватор каталізатора, до зазначеного полієфірного полімеру, після того як вказаний полієфірний полімер досягне величини It.V. щонайменше 0,45 дл/г; і

с) додаткове збільшення величини It.V. вказаного полієфірного полімеру до величини It.V. щонайменше 0,72 дл/г, з одержанням полієфірного полімеру з концентрацією кінцевих вінільних груп щонайменше 0,8 мікроев./грам, при нормі утворення АА меншій, ніж 22 частини на млн.

В іншому аспекті винаходу пропонується композиція поліефірного полімеру, що містить поліефірні полімери, які містять алкіленарилатні ланки, де вказаний полімер має величину  $It.V.$  щонайменше 0,72 дЛ/г, концентрацію кінцевих вінільних груп щонайменше 0,8 мікроекв./г, і норму утворення АА меншу, ніж 22 частини на млн., або меншу, ніж 20 частин на млн.

В іншому аспекті винаходу пропонується композиція поліефірного полімеру, що містить поліефірні полімери, які містять алкіленарилатні ланки, де вказаний полімер має величину  $It.V.$  щонайменше 0,72 дЛ/г, концентрацію кінцевих вінільних груп щонайменше 0,8 мікроекв./г, і вміст АА у преформі менший, ніж 10 частин на млн., переважно, у преформі масою 20 унцій, що вимірюється при наступних умовах: температура циліндра екструдера 285°C і час перебування розплаву близько 2 хвилин.

В іншому аспекті винаходу пропонується готові частинки поліефірного полімеру, що містять поліефірні полімери, які містять алкенарильні ланки і фосфор у кількості щонайменше 20 частин на млн. від маси вказаного полімеру, що має величину  $It.V.$  щонайменше 0,7 дЛ/г, концентрацію кінцевих вінільних груп щонайменше 0,8 мікроекв./г, норму утворення АА меншу, ніж 22 частини на млн., і кристалічність щонайменше 10%, де маса індивідуальних частинок складає від 0,01 до 10 грамів.

В іншому аспекті винаходу пропонується формований виріб, який одержують шляхом безпосереднього або опосередкованого введення готових частинок поліефірного полімеру, що включають поліефірні полімери, які містять алкенарильні ланки і фосфор у кількості щонайменше 20 частин на млн. від маси полімеру, де вказаний полімер має величину  $It.V.$  щонайменше 0,7 дЛ/г, концентрацію кінцевих вінільних груп щонайменше 0,8 мікроекв./г, норму утворення АА меншу, ніж 22 частини на млн. при температурі 295 градусів Цельсію протягом 5 хвилин, і кристалічність щонайменше 10%, де маса індивідуальних частинок складає від 0,01 до 10 грамів, у зону формування розплаву, розплавлення частинок з утворенням розплаву поліефіру, і формування виробу з розплаву поліефіру.

#### 4. Докладний опис винаходу

Даний винахід може стати більш зрозумілим за допомогою посилання на наведений далі докладний опис винаходу.

Потрібно зазначити, що використовувані в описі і формулі винаходу форми однини включають множину об'єктів, якщо у контексті чітко не вказано інакше. Наприклад, передбачається, що посилання на переробку або виготовлення "полімеру", "преформи", "виробу", "контейнера" або "пляшки" включає переробку або виготовлення множини полімерів, преформ, виробів, контейнерів або пляшок.

Передбачається, що посилання на композицію, яка містить інгредієнт або полімер, включає, на додаток до зазначеного інгредієнта або полімеру, інші інгредієнти або інші полімери.

Вираз "інтервал" включає всі цілі числа і їх дробові частини всередині інтервалу. Вираз "температура" або "температурний інтервал" у способі; або реакційній суміші; або розплаву, або, що подається до розплаву; або полімеру, або, що подається до полімеру, означає у всіх випадках, що обмеження виконується, якщо або температура, що подається, істинна температура розплаву або полімеру, або і та, і інша, є конкретно вказаною температурою або знаходяться у конкретно вказаному інтервалі.

Слово "композиція" означає, що кожний перерахований інгредієнт присутній у композиції, і не означає, що будь-який інгредієнт у композиції є незв'язаним або таким, що не прореагував. Композиція може бути у твердому або у розплавленому стані. Заявлені інгредієнти у композиції можуть бути зв'язані, незв'язані, такими, що прореагували, такими, що не прореагували, і, якщо не вказано інакше, у будь-якому ступені окиснення.

Значення  $It.V.$ , що наводяться в описі, визначаються в одиницях дЛ/г, які розраховуються з характеристичної в'язкості, що вимірюється при 25°C у суміші 60% фенолу і 40% 1,1,2,2-тетрахлоретану за масою. Зразки полімеру розчиняють у розчиннику при концентрації 0,25 г/50 мл. Для зразків у розділі "Приклади" в'язкість розчинів полімеру визначають за допомогою віскозиметра зі скляним капіляром фірми Rheotek. Опис принципу роботи цього віскозиметра можна знайти у стандарті ASTM D 4603. Характеристичну в'язкість обчислюють з вимірної в'язкості розчину. Наведені нижче рівняння описують такі вимірювання в'язкості розчину і подальші обчислення величини  $Ih.V.$ , і з величини  $Ih.V.$  обчислення значення  $It.V.$ :

$$\eta_{inh} = [\ln(t_s/t_o)]/C$$

де

$\eta_{inh}$  = характеристична (логарифмічна) в'язкість при 25°C при концентрації полімеру 0,5 г/100 мл у суміші 60% фенолу і 40% 1,1,2,2-тетрахлоретану за масою;

$\ln$  = натуральний логарифм;

$t_s$  = час витікання зразка через капілярну трубку;

$t_0$  = час витікання чистого розчинника через капілярну трубку;

$C$  = концентрація полімеру у грамах на 100 мл розчинника (0,50%).

Характеристична в'язкість є граничним значенням при нескінченному розведенні питомої в'язкості полімеру. Вона визначається наведеним нижче рівнянням:

$$\eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} (\ln \eta_r)/C$$

де

$\eta_{int}$  = характеристична в'язкість;

$\eta_r$  = відносна в'язкість =  $t_s/t_0$ ;

10  $\eta_{sp}$  = питома в'язкість =  $\eta_r - 1$ .

Калібрування приладу включає трикратне випробування стандартної еталонної проби і потім використання відповідних математичних рівнянь для одержання "допустимих" значень  $Ih.V$ . Три значення, що використовуються для калібрування, повинні знаходитися в інтервалі 0,010; в іншому випадку, проводять коригування і повторюють випробування еталону доти, доки

15 не одержують три результати підряд всередині цього інтервалу.

Калібрувальний коефіцієнт = Допустима величина  $Ih.V$ . еталонного матеріалу/

Середня величина трьох визначень

Характеристична в'язкість ( $It.V$ . або  $\eta_{int}$ ) може бути розрахована за допомогою наведеного нижче рівняння Біллмейєра:

$$\eta_{int} = 0,5 [e^{0,5 \times \text{скоригована } Ih.V.} - 1] + (0,75 \times \text{скоригована } Ih.V.)$$

20

Розрахунок характеристичної в'язкості за рівнянням Біллмейєра описаний у публікації J. Polymer Sci., 4, pp. 83-86 (1949).

Як варіант, в'язкість розчинів полімерів визначають за допомогою модифікованого диференціального віскозиметра фірми Viscotek. Опис принципу роботи віскозиметрів з перепадом тиску може бути знайдений у стандарті ASTM D 5225. Нескориговану характеристичну в'язкість ( $\eta_{inh}$ ) кожного зразка обчислюють за даними, одержаними за допомогою віскозиметра для визначення відносної в'язкості фірми Viscotek моделі Model Y501, за допомогою наведеного нижче рівняння:

$$\eta_{inh} = [\ln (P_2/KP_1)]/C$$

30

де

$P_2$  = тиск у капілярі  $P_2$ ;

$P_1$  = тиск у капілярі  $P_1$ ;

$\ln$  = натуральний логарифм;

$K$  = постійна в'язкості, одержана при реєстрації вихідного значення;

35

$C$  = концентрація полімеру у грамах на 100 мл розчинника.

Скориговане значення  $Ih.V.$ , на основі калібрування за допомогою стандартної еталонної проби, обчислюють наступним чином:

Скориговане значення  $Ih.V.$  =

Обчислене значення  $Ih.V.$  x Калібрувальний коефіцієнт

40

Зразки ПЕТ, що містять сурму і/або фосфор, аналізували на вміст металів за допомогою рентгеноспектрального флуоресцентного аналізу (XRF), оскільки були зразки, що містять титан і/або фосфор. Зразки ПЕТ, що містять алюміній, літій і/або фосфор, аналізували на вміст металів за допомогою оптичної емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES). Для зразків у розділі "Приклади", метод мокрого обзолення для ICP-OES включав обзолення ПЕТ у сірчаній і азотній кислоті на гарячій електроплитці перед початком проведення аналізу водного зразка. Існує ймовірність більшого фонового забруднення при ICP вимірюваннях для алюмінію у ПЕТ, ніж для літію у ПЕТ. Для прикладу 2, для мінімізації фонового забруднення Al, вмісти Al і Li вимірюють у двох екземплярах у кварцовому посуді. Дані одиничного тесту у стандартному посуді використовують в інших прикладах. Методика є наступною.

50

Приготування зразка:

Зважують приблизно 1,0 г полімеру у кварцовому стакані ємністю 100 мл. Додають 5 мл концентрованої  $H_2SO_4$ . Накривають годинниковим склом. Готують холостий дослід аналогічним чином, але без присутності зразка. Вміщують стакани на гарячу електроплитку і нагрівають у

режимі низького нагрівання (~ 100°C) доти, доки не починається обвуглювання. У цей момент починають додавати по краплях концентровану HNO<sub>3</sub>, поступово підвищуючи температуру доти, доки розчин не стає прозорим. Кип'ятять зі зворотним холодильником протягом приблизно 30 хвилин у режимі найвищого нагрівання (приблизно 400°C). Охолоджують до кімнатної температури. Кількісно переносять вміст склянки у мірну колбу ємністю 100 мл. Додають внутрішній стандарт Sc при рівні 1 частина на млн. і доводять до мітки за допомогою води з опором 18 МОм.

Аналіз з використанням оптичної емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES):

Конфігурація приладу:

Розпилювальна камера: циклонна з кварцового скла – неекранована;

Розпилювач: концентричний з кварцового скла;

Інжектор: кварцовий з внутрішнім діаметром 2 мм;

Потужність плазми: 1450 ват;

Потік плазми Ar: 18 л/хв.;

Допоміжний потік: 0,2 л/хв.;

Потік розпилювача: 0,65 л/хв.;

Введення зразка: 1,56 мл/хв.

Параметри методу:

Аналітичні лінії:

Al - 396,153 нм аксіальна проекція плазми;

Li - 670,784 нм радіальна проекція плазми.

Лінія внутрішнього стандарту:

Sc - 361,383 нм аксіальна проекція плазми.

Калібрують прилад - калібрування по 2 точках з використанням холостої калібрувальної проби і еталонів, перевірених NIST (Національним інститутом стандартів і технологій), приготованих при вмісті 1 частина на млн.

Засмоктовують зразки і аналізують їх за допомогою 3 вимірювань. Реєструють середню величину 3 вимірювань.

Значення концентрації кінцевих вінільних груп, що наводяться у цьому описі, визначають у мікроеквівалентах на грам (мікроекв./г) або мілімолях на кілограм (ммоль/кг). Концентрація кінцевих вінільних груп може бути виміряна у твердих частинках або преформах. Кінцеві вінільні групи представлені формулою: -CO<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>. Невелику кількість зразка полієфіру, звичайно 0,4 грама, зважують з точністю до 1 мг і вміщують у пробірку з кришкою, що загвинчується, в яку вміщується 4 драхми, обладнану магнітною мішалкою, покритою тефлоном. Готують свіжу суміш розчинників (розчин А) з виміряним об'ємним співвідношенням - 75 частин хлороформу-d (фірми Aldrich Chemical Company), 19 частин трифтороцтової кислоти і 6 частин трифтороцтового ангідриду. Додають 4,00 мл розчину А у пробірку зі зразком і пробірку закривають та герметизують. Пробірку нагрівають до 50°C у металевому блоці і перемішують протягом 16 годин. Потім пробірку дістають з блоку і охолоджують. Готують свіжий розчин (розчин В) з точними об'ємними співвідношеннями шляхом змішування 2 частин розчину А і однієї частини оцтової кислоти. Відкривають кришку пробірки і додають у пробірку 1,0 мл розчину В і 50 мікролітрів α,α,α-трифтортолуолу. Пробірку закривають і добре перемішують. Частину приготованого розчину переносять в ампулу для ЯМР-спектроскопії і реєструють ЯМР спектр на приладі Bruker Avance 500 MHz, використовуючи умови, які забезпечують кількісні сигнали у спектрі ЯМР для 19F. Головними параметрами аналізу на приладі ЯМР є: затримка імпульсу - 5 сек.; ширина смуги гойдання - 32,795 ppm; середнє число сканувань - 512; число точок - 65536; розширення ліній - 2,0 Гц. Хімічний зсув сигналу α,α,α-трифтортолуолу (TFT) відповідає 13,0 ppm. Площу сигналу α,α,α-трифтортолуолу, що включає площу спінових смуг і побічних смуг вуглецю 13, точно вимірюють разом з точною площею сигналу кінцевої вінільної групи. Якщо сигнал кінцевої вінільної групи не можна чітко відділити від суміжних піків, площа може бути виміряна за допомогою методів апроксимації кривої або інших прийнятних методів вимірювання площі. У формулі нижче, для коригування площі кінцевої вінільної групи, для підвищення точності використовують множник коефіцієнта корекції, що дорівнює 1,1. Середнє квадратичне відхилення методу складає 0,43 ммоль/кг (мікроекв./г), при концентрації кінцевої вінільної групи 5,6 ммоль/кг (мікроекв./г), і 0,11 ммоль/кг (мікроекв./г), при концентрації кінцевої вінільної групи 0,76 ммоль/кг (мікроекв./г).

Типові обчислення показані нижче.

$$\text{ііііі} / \text{éâéîôââéôâîéüîèð äðóî} = \frac{(\text{îëîüà} \quad \text{îëà} \text{éîôââîî} \text{âîéüîî} \text{äðóîèè}) \times 1,1 \times 0,059 \times 1,000000}{(\text{îëîüà} \quad \text{îëà} \text{TFT}) \times 146,10 (\text{îâñâ} \quad \text{çðàçéâð äðàîàð})}$$



Значення вільного АА, що наводяться у цьому описі, виражаються в одиницях частин на млн. Норми утворення АА, вказані для цього винаходу, виражаються в одиницях частин на млн. Для визначення норм утворення АА у будь-якій гранулі або будь-якому виробі, використовують наведений нижче метод випробування. Гранулу або виріб формують з розплаву у

5 видавлюючому пластометрі при 295°C протягом 5 хвилин.

Величина вільного АА може бути визначена у твердих частинках або преформах. Цей метод випробування використовують для визначення вмісту вільного ацетальдегіду у частинках, порошках, преформах, пляшках і будь-якій іншій формі, яку може приймати композиція поліефірного полімеру. Для цілей визначення величин залишкового або вільного ацетальдегіду,

10 зразок піддають випробуванню відповідно до описаного нижче методу.

Методика випробування для визначення вмісту вільного ацетальдегіду у зразку або у преформі, гранулі, порошку, або в іншій формі, є методом випробування відповідно до стандарту ASTM # F2013-00. Зразки кріогенно подрібнюють за допомогою млина Wiley Mill, обладнаного ситом з розміром 1,0 меш. Готовий подрібнений матеріал має розмір частинок менший, ніж 800 мкм. Частину зразка (0,20 г) зважують у пробірці з вільним простором над зразком 20 мл, герметизують і потім нагрівають при 150°C протягом шістдесяти хвилин. Після нагрівання, газ, що утворився над герметизованим зразком полімеру ПЕТ, вводять у капілярну колонку для газової хроматографії. Ацетальдегід розділяють і потім обчислюють скільки частин на млн. ацетальдегіду присутньо у зразку. Обчислена кількість ацетальдегіду являє собою

20 кількість вільного або залишкового ацетальдегіду, присутнього у зразку.

Для вимірювання норми утворення ацетальдегіду у преформах, достатньо використовувати описаний вище метод відповідно до стандарту ASTM # F2013-00 без додаткового попереднього розплавлення преформ, оскільки при виготовленні преформи гранули розплавляють в екструдері перед пресуванням литтям. У результаті екструзії розплаву або пресування литтям,

25 попередники АА у розплаві полімеру можуть перетворюватися в ацетальдегід.

Норма утворення ацетальдегіду може бути виміряна у твердих частинках. Однак, для цілей вимірювання утворення ацетальдегіду, для того, щоб визначити рівень ацетальдегіду, що утворюється, зразок повинен бути підданий другому розплавленню (де одержання поліефіру у фазі розплаву приймають за перше розплавлення). Якщо зразок є частинкою або порошком,

30 який не піддавали стадії розплавлення на додаток до попередньої стадії одержання у фазі розплаву, зразок спочатку обробляють відповідно до описаної нижче методики приготування зразка, після чого зразок піддають методу випробування відповідно до стандарту ASTM # F2013-00 для аналізу.

Приготування зразка: Для цілей вимірювання норми утворення ацетальдегіду, і якщо зразок, одержаний виключно у фазі розплаву, не виявляє доказу розплавлення при здійсненні поліконденсації у фазі розплаву, його готують відповідно до цього методу до випробування зразка відповідно до стандарту ASTM # F2013-00. Зразки порошку полімеру (подрібненого до розміру частинок, що проходять через сито розміром 3 мм) нагрівають у печі при 115°C під вакуумом (25-30 дюймів Hg) у потоці азоту зі швидкістю 4 стандартних кубічних фути за годину протягом щонайменше 48 годин. Незважаючи на те, що для видалення тільки води було б досить проведення сушіння протягом ночі, що необхідно для зразків, одержаних у твердому стані, така більш тривала обробка у печі перед випробуванням на утворення АА служить також для десорбції ацетальдегіду до значень 1 частина на млн. або менше залишкового АА, присутнього у порошку з високим значенням IV після синтезу тільки у фазі розплаву. Якщо

45 гранули не були заздалегідь піддані десорбції основної кількості залишкового АА (норма: 1 частина на млн. або менше), то необхідно десорбувати з гранул залишковий АА. Перед видаленням залишкового АА при описаних вище умовах, гранули можуть бути подрібнені до розміру частинок, що проходять через сито розміром 2 мм. Якщо не проводити подрібнення, то буде потрібно більше часу і/або буде потрібна більш висока температура для десорбції

50 залишкового АА з гранул до величини 1 частина на млн. або менше, внаслідок великого розміру частинок (більш довгого шляху для дифундуючої молекули). Для частинок може бути використаний будь-який придатний метод видалення леткого ацетальдегіду, який дозволяє знижувати вміст вільного ацетальдегіду приблизно до 1 частини на млн. або менше, включаючи пропускання нагрітого інертного газу над частинками протягом часу, достатнього для зниження

55 залишкового ацетальдегіду до необхідного рівня. Переважно, щоб температура видалення леткого ацетальдегіду не перевищувала 165°C, і більш переважно, не перевищувала 160°C, і ще більш переважно, не перевищувала 150°C. Зразок потім трамбуєть у заздалегідь нагрітий видавлюючий пластометр Tinius Olsen за допомогою сталевого стрижня. Вихідний отвір головки калібрують відповідно до стандарту ASTM D 1238. Невелику кількість матеріалу видавають з

60 нижньої частини циліндра, який потім закупорюють. У верхню частину циліндра вставляють

поршневий шток у зборі. Зверху на поршневий шток може бути вміщений вантаж масою 225 г, щоб утримувати поршневий шток всередині циліндра. Полімер витримують при 295°C протягом 5 хвилин. Потім з нижньої частини циліндра видаляють заглушку. За допомогою вантажу з великою масою і використовуюваного тиску з циліндра видавлюють екструдат у баню з льодяною водою. Екструдат промокають досуха, герметично упаковують у пакет і вміщують у холодильник доти, доки не проводять випробування відповідно до стандарту ASTM # F2013-00.

Як варіант, використовують модульний прилад для визначення індексу текучості розплаву Model 7027 фірми CEAST. Запускають програму утворення AA, яка підтримує температуру 295°C, і екструдують розплавлений ПЕТ матеріал протягом 5 хвилин при постійній швидкості потоку, що визначається у програмно-апаратному забезпеченні приладу. У міру того як екструдат видавлюють з циліндра у баню з льодяною водою, його збирають, промокають досуха, герметично упаковують у пакет і вміщують у холодильник доти, доки не проводять випробування відповідно до стандарту ASTM # F2013-00.

Утворення ацетальдегіду у поліефірних смолах може вимірюватися за допомогою приладу для визначення індексу текучості розплаву Model 7027 фірми CEAST або будь-якого аналогічного видавлюючого пластометра. Однак, прилад Ceast 7027 є переважним, оскільки автоматизовані функції цього приладу знижують дисперсію випробування за рахунок підтримки постійними часів контакту для полімеру всередині циліндра екструдера. Ця конкретна модель приладу включає автоматичне набивання смоли на початку методики випробування. Прилад обладнаний механізованою платформою, яка виштовхує матеріал з циліндра доти, доки поршень не знаходиться на конкретній висоті вище нижньої частини циліндра. Платформа потім утримує поршневий шток на місці, що дозволяє смолі нагрітися і утворити ацетальдегід. У кінці встановленого часу утримання, платформа видавлює залишок смоли з циліндра у міру пересування з постійною швидкістю. Ці стадії виключають ймовірність розкиду даних від моменту набивання матеріалу до кінцевої стадії екструзії. Розкид даних при завантаженні полімерів знижується за рахунок конструкції циліндра, але завантаження полімеру є неавтоматизованим.

Ацетальдегід може утворюватися при використанні наведеного вище способу в інтервалі температур від 265°C до 305°C. Найбільш надійні результати одержують від 275°C до 295°C. Період часу витримання смоли всередині циліндра, при якому одержують хороші результати, складає від 2 до 15 хвилин. Інтервал від 5 до 10 хвилин дає найкращу відтворюваність і найкраще характеризує відмінності властивостей між матеріалами. Для одержання вказаних у цьому винаході величин утворення AA використовували температуру 295°C і час 5 хвилин.

Використання цього методу випробування і утворення ацетальдегіду дозволяє проводити скринінг поліефірних смол на утворення ацетальдегіду без необхідності використання великих кількостей матеріалу для дослідження, таких як формування преформ для пляшок. У цьому методі може бути використано всього 10 грамів матеріалу, що робить його ідеальним для випробовування лабораторних зразків.

У способі винаходу поліефірні полімери можуть бути одержані з ароматичних або аліфатичних дикарбонових кислот, ефіру дикарбонових кислот, ангідридів дикарбонових кислот, хлорангідридів дикарбонових кислот, гліколів, епоксидів і їх сумішей. Придатні поліефірні полімери можуть бути одержані з дикарбонових кислот, таких як терефталева кислота, ізофталева кислота і 2,6-нафталіндикарбонова кислота, і їх суміші, і діолів, таких як етиленгліколь, діетиленгліколь, 1,4-циклогександиметанол, 1,4-бутандіол, 1,3-пропандіол і їх суміші.

Спосіб даного винаходу дозволяє одержувати поліефіри поліетилентерефталату (ПЕТ), які включають "модифіковані" поліефіри. Приклади придатних поліефірних полімерів, які одержують за допомогою способу, включають поліалкілентерефталатні гомополімери і співполімери, модифіковані за допомогою одного або більше модифікаторів у кількості 40 мол. % або менше, менш ніж 15 мол. %, або менш ніж 10 мол. %. Якщо не вказано інакше, полімер включає варіанти як його гомополімеру, так і співполімеру. Прикладом особливо придатного поліефірного полімеру є поліалкілентерефталатний полімер, і переважними є поліетилентерефталатні полімери. Під "модифікованими" мають на увазі поліефіри, в яких компонент дикарбонової кислоти і/або компонент діолу частково заміщені одним або більше компонентами інших дикарбонових кислот і/або діолів.

Наприклад, компонент діолу, такий як етиленгліколь, у випадку ПЕТ може бути заміщений частково одним або більше компонентами інших діолів, і/або компонент дикарбонової кислоти, такий як терефталева кислота, у випадку ПЕТ може бути заміщений частково одним або більше компонентами інших дикарбонових кислот. Мольний процент всіх компонентів дикарбонових

кислот сумарно складає 100 мол. %, і сума мольних процентів всіх компонентів діолів сумарно складає 100 мол. %.

Наприклад, компонент дикарбонової кислоти полієфіру може бути необов'язково заміщений до 20 мольних процентів однією або більше іншими дикарбоновими кислотами. Такі додаткові дикарбонові кислоти включають ароматичні дикарбонові кислоти, що переважно мають від 8 до 14 вуглецевих атомів, аліфатичні дикарбонові кислоти, що переважно мають від 4 до 12 вуглецевих атомів, і циклоаліфатичні дикарбонові кислоти, що переважно мають від 8 до 12 вуглецевих атомів. Приклади дикарбонових кислот, які можуть бути включені з терефталевою кислотою, включають фталеву кислоту, ізофталеву кислоту, нафталін-2,6-дикарбонову кислоту, 1,4-циклогександикарбонову кислоту, 1,3-циклогександикарбонову кислоту, стильбендикарбонову кислоту, циклогександіоцтову кислоту, 1,12-додекандикарбонову кислоту, дифеніл-4,4'-дикарбонову кислоту, бурштинову кислоту, глутарову кислоту, адипінову кислоту, азелаїнову кислоту, себацінову кислоту і їх суміші. Полієфірні полімери можуть бути одержані з двох або більше наведених вище дикарбонових кислот. Крім того, зі згаданих вище дикарбонових кислот, ті кислоти, які можуть існувати у вигляді стереоізомерів, можуть знаходитися у цис-формі, транс-формі або у вигляді їх сумішей.

Крім того, наприклад, компонент діолу може необов'язково бути заміщений до 20 мольних процентів одним або більше діолами, які відрізняються від етиленгліколю. Такі інші діоли включають циклоаліфатичні діоли, які переважно мають від 6 до 20 вуглецевих атомів, або аліфатичні діоли, які переважно мають від 3 до 20 вуглецевих атомів. Приклади таких діолів включають: діетиленгліколь, триетиленгліколь, 1,4-циклогександиметанол, пропан-1,2-діол, пропан-1,3-діол, бутан-1,4-діол, пентан-1,5-діол, гексан-1,6-діол, 3-метилпентан-2,4-діол, 2-метилпентан-1,4-діол, 2,2,4-триметилпентан-1,3-діол, 2-етилгексан-1,3-діол, 2,2-дітилпропан-1,3-діол, гексан-1,3-діол, 1,4-ди(гідроксіетокси)-бензол, 2,2-біс-(4-гідроксициклогексил)-пропан, 2,4-дигідрокси-1,1,3,3-тетраметилциклобутан, 2,2-біс-(3-гідроксіетоксифеніл)-пропан, 2,2-біс-(4-гідроксипропоксибеніл)-пропан, 1,2-циклогександіол, 1,4-циклогександіол і їх суміші. Полієфіри можуть бути одержані з двох або більше наведених вище діолів. Крім того, зі згаданих вище діолів, ті діоли, які можуть існувати у вигляді стереоізомерів, можуть знаходитися у цис-формі, транс-формі або у вигляді їх сумішей. У зв'язку з цим потрібно зазначити, що присутність залишків етиленгліколю,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , є дуже важливою, оскільки за відсутності таких залишків утворення ацетальдегіду не відбувається.

Полієфірні полімери даного винаходу можуть необов'язково містити поліфункціональні мономери, наприклад, трифункціональні або тетрафункціональні співмономери, такі як тримелітовий ангідрид, тримелітова кислота, триметилпропан, піромелітовий діангідрид, пентаеритрит та інші подібні мономери. Однак, звичайно вони не є переважними, і у випадку їх застосування їх звичайно використовують у найменшій кількостях. Полієфірні полімери даного винаходу можуть необов'язково містити визначені реагенти, які забарвлюють полімер. Наприклад, для зниження величини  $b^*$  одержуваного полієфірного полімеру, до розплаву може бути доданий тонер, що забарвлює у блакитний колір. Такі реагенти, що забарвлюють у блакитний колір, включають блакитні неорганічні і органічні тонери. Крім того, для коригування величини  $a^*$  кольору можуть також бути використані червоні тонери. Приклади тонерів включають сполуки кобальту(II), такі як карбоксилати кобальту(II). Інші приклади включають червоні і блакитні тонери, описані у патентних документах U.S. Pat. Nos. 5372864 і 5384377. Спосіб, за допомогою якого тонери вводяться у полієфірний полімер, спеціально не обмежується, так само як не обмежується і його кількість.

Полієфірні полімери даного винаходу можуть необов'язково містити домішки, які звичайно використовуються у полімерах. Такі домішки включають, але цим не обмежуючись, барвні речовини, пігменти, сажу, скловолокна, наповнювачі, модифікуючі домішки, речовини, що збільшують ударну міцність, антиоксиданти, стабілізатори, уповільнювачі горіння, речовини, що сприяють повторному нагріванню, та інші подібні домішки. Інші приклади домішок, які можуть поліпшувати експлуатаційні властивості полієфірного полімеру, включають засоби, що сприяють кристалізації, модифікуючі домішки, речовини, що збільшують ударну міцність, речовини, що змащують поверхню, розущільнювальні речовини, антиоксиданти, речовини, що поглинають ультрафіолетове світло, барвні речовини, зародки кристалізації, речовини, що перешкоджають склеюванню пляшок, такі як тальк, і наповнювачі.

Полієфірні композиції винаходу можуть бути одержані за допомогою відомих у техніці способів полімеризації, які дозволяють ефективно здійснювати етерифікацію і поліконденсацію. Способи одержання полієфіру у фазі розплаву включають конденсацію щонайменше однієї дикарбонової кислоти щонайменше з одним діолом, необов'язково, у присутності каталізаторів етерифікації у зоні етерифікації, з подальшою поліконденсацією у присутності каталізатора

поліконденсації у зоні полімеризації, яка може у деяких випадках бути розділена на зону преполімеру і на зону остаточної обробки; або переетерифікацію, звичайно переетерифікацію у присутності каталізатора у зоні переетерифікації, з подальшою поліконденсацією у присутності каталізатора у зоні преполімеризації і зоні остаточної обробки. Відповідно до відомих способів, кожний з одержаних полімерів може необов'язково бути у твердому стані.

Як додаткова ілюстрація, суміш однієї або більше дикарбонових кислот, переважно, ароматичних дикарбонових кислот, або їх ефірутворюючих похідних, і одного або більше діолів, подають у реактор етерифікації або реактор переетерифікації, що працює для прямої етерифікації при температурі приблизно від 200°C до 300°C, звичайно від 240°C до 285°C, і тиску приблизно від 1 фунт/дюйм·м<sup>2</sup> до 70 фунт/дюйм·м<sup>2</sup>. Час перебування реагентів звичайно складає приблизно від однієї до п'яти годин. Реакцію у фазі розплаву проводять у періодичному, напівбезперервному або безперервному режимі. Переважно, щоб спосіб винаходу здійснювався у безперервному режимі. Звичайно, проводять пряму етерифікацію дикарбонової кислоти (дикарбонових кислот) діолом (діолами) при підвищеному тиску і при температурі приблизно від 240°C до 270°C. Реакцію етерифікації або реакцію переетерифікації проводять доти, доки не досягають ступеню етерифікації щонайменше 70%, але частіше за все доти, доки не досягають ступеню етерифікації щонайменше 85% з одержанням необхідного мономера і/або олігомерів. У способі прямої етерифікації, утворення мономера і/або олігомера відбувається некаталітично, а у способі переетерифікації - каталітично.

Нарівні з каталізаторами етерифікації/переетерифікації у зону етерифікації можуть необов'язково бути додані каталізатори поліконденсації. Якщо каталізатор поліконденсації утворює нерозчинну сіль з дикарбоною кислотою (дикарбоновими кислотами), каталізатор може бути доданий після зони етерифікації. Якщо внаслідок додавання у зону етерифікації каталізатора поліконденсації знижується продуктивність, каталізатор потрібно додавати після зони етерифікації. Якщо каталізатор поліконденсації додають у зону етерифікації, його звичайно змішують з одним або більше компонентами діолу і подають у реактор етерифікації у вигляді суміші. Типові каталізатори переетерифікації, які можуть бути додані у зону переетерифікації або реактор (реактори), і які можуть бути використані окремо або у комбінації, включають алкоголяти титану, ефіри олова(II) або олова(IV), лужні метали або лужноземельні метали, такі як літій або кальцій, сполуки марганцю, сполуки цинку, ацетати або бензоати магнію, і/або інші такі каталітичні матеріали, які добре відомі фахівцям у даній галузі. Крім того, у зоні етерифікації можуть також бути присутніми фосфорвмісні сполуки і деякі барвні речовини. Звичайно не рекомендується, щоб фосфорвмісні сполуки були присутніми у зоні переетерифікації, оскільки каталізатори переетерифікації можуть занадто рано бути дезактивовані, і більш бажано не додавати фосфорвмісні сполуки у зону етерифікації або до композиції мономер/олігомер, одержаної у зоні етерифікації, незалежно від того, є етерифікація прямою етерифікацією або переетерифікацією.

У випадку, коли поліефірний полімер є полімером ПЕТ, одержуваний розплав поліефірного олігомеру, що утворюється у зоні етерифікації і/або зоні переетерифікації, може включати мономер біс(2-гідроксіетил)терефталату (BHET), низькомолекулярні олігомери, діетиленгліколь (DEG), і слідові кількості води як побічний продукт конденсації, невидалений з зони етерифікації, нарівні з іншими слідовими кількостями домішок з вихідних матеріалів і/або ймовірно утворених у результаті каталізованих побічних реакцій, та інші сполуки, що необов'язково додаються, такі як тонери і стабілізатори. Відносні кількості BHET і олігомерних сполук залежать від того, є процес процесом прямої етерифікації, у випадку якого кількість олігомерних сполук є значною, і вони навіть присутні як основні сполуки, або процесом переетерифікації, у випадку якого відносна кількість BHET переважає над олігомерними сполуками. Воду видаляють у міру здійснення реакції етерифікації для зсуву рівноваги у бік утворення продуктів. Спирт, що утворюється з вихідного ефіру, видаляють у міру здійснення реакції переетерифікації для зсуву рівноваги у бік утворення продуктів. У випадку диметилтерефталату, спиртом, що видаляється, є метанол. У зоні етерифікації звичайно безперервно одержують суміш мономеру і олігомеру в одному або більше послідовно з'єднаних реакторах. Як варіант, суміш мономеру і олігомеру можна одержувати в одному або більше періодичних реакторах. Однак, потрібно мати на увазі, що у процесі одержання полімерів поліетиленнафталату (PEN), реакційна суміш містить мономерні сполуки біс(2-гідроксіетил)нафталату і його відповідні олігомери, замість BHET і його відповідних олігомерів, які присутні при одержанні ПЕТ.

На цій стадії процесу величина  $[\eta]$  звичайно знаходиться нижче порогу вимірювання або складає менше 0,1 дл/г. Середній ступінь полімеризації розплаву поліефірного олігомеру звичайно складає менше 15, а може складати і менше 7,0.

Як тільки досягається необхідний ступінь етерифікації, реакційну суміш (тобто розплав поліефірного олігомеру) транспортують з реакторів етерифікації у зоні етерифікації у зону поліконденсації, яка може включати зону преполімеру і зону остаточної обробки. Реакції поліконденсації проходять у фазі розплаву у зоні преполімеризації і закінчуються у фазі розплаву у зоні остаточної обробки, після чого розплав піддають твердненню у продукт або необов'язково піддають твердненню у вигляді криштива, гранул або у вигляді будь-якої іншої форми. Тверді частинки можуть необов'язково кристалізуватися до або після розрізання.

Зони преполімеризації і остаточної обробки можуть включати послідовно з'єднаний ряд з одного або більше окремих реакторів, які працюють за різних умов, або зони можуть бути об'єднані в один реактор, що використовує одну або більше підзон, які працюють за різних умов в одному єдиному реакторі. Тобто, зона преполімеризації може включати використання одного або більше реакторів, що працюють безперервно, одного або більше періодичних реакторів, або навіть одну або більше реакційних стадій або підстадій, здійснюваних в одному єдиному реакторі. У деяких конструкціях реакторів зона преполімеризації являє собою, з точки зору часу проходження реакції, першу половину поліконденсації, у той час як зона остаточної обробки являє собою другу половину поліконденсації. У той час як інші конструкції реакторів дозволяють коригувати співвідношення між часом перебування у зоні остаточної обробки і часом перебування у зоні преполімеризації, яке може складати приблизно 1,5:1 або вище, загальна відмінність у багатьох конструкціях між зоною преполімеризації і зоною остаточної обробки полягає у тому, що в останній зоні створюють більш високу температуру і/або більш низький тиск, ніж у зоні преполімеризації. Звичайно, кожна з зон преполімеризації і остаточної обробки включає один або ряд з більш ніж одного послідовно з'єднаних реакторів, і реактори преполімеризації і остаточної обробки з'єднують послідовно як частину процесу безперервного одержання поліефірного полімеру.

У конкретному випадку, коли розплавом поліефірного полімеру є поліалкілентерефталат, або більш конкретно, поліетилентерефталат, зона преполімеризації звичайно включає ряд з одного або більше послідовно з'єднаних реакторів, і в ній забезпечують температуру приблизно від 260°C до 300°C і час перебування приблизно від п'яти хвилин до чотирьох годин. Всередині цієї зони величина  $It.V$ . мономерів і олігомерів, що складають розплав поліефірного полімеру на початку зони, зростає приблизно до величини не більше, ніж 0,48 дЛ/г. У міру зростання величини  $It.V$ ., побічний діольний продукт або побічні діольні продукти видаляють з розплаву поліефірного полімеру шляхом створення вакууму в інтервалі від 350 мм Hg до 0,2 мм Hg, для того, щоб змити рівновагу у бік утворення продуктів. При цьому, для прискорення видалення діолів з розплаву, розплав поліефірного полімеру може піддаватися перемішуванню, наприклад, за допомогою перемішуючого механізму. У міру того як розплав надходить у послідовно з'єднані реактори, молекулярна маса, і, отже, і величина  $It.V$ . розплаву полімеру зростає. Звичайно, тиск у кожному реакторі можна знижувати для прискорення випаровування діолу, тим самим сприяючи послідовному зростанню ступеня полімеризації у кожному наступному реакторі, або у кожній наступній зоні всередині реактора. Як варіант, для прискорення видалення діолів, води, спиртів, альдегідів та інших продуктів реакції, реактори можуть бути продуті інертним газом. Інертним газом є будь-який газ, який не викликає небажану реакцію або не приводить до небажаних характеристик продукту за умов реакції. Придатні гази включають, але цим не обмежуючись, аргон, гелій і азот.

У зоні преполімеризації, також називаній у промисловості полімеризатором I стадії поліконденсації, можуть бути полімеризовані низькомолекулярні мономери і олігомери шляхом поліконденсації у присутності каталізатора з утворенням преполімеру поліефіру поліетилентерефталату (або поліефіру PEN і так далі). Якщо на стадії етерифікації не додавали один або більше каталізаторів поліконденсації, то каталізатор поліконденсації може бути доданий у цій зоні для прискорення реакції між мономерами і низькомолекулярними олігомерами з утворенням преполімеру і видаленням діолу як побічного продукту.

У техніці відома велика кількість каталізаторів поліконденсації. Наприклад, поліконденсація може здійснюватися у присутності щонайменше однієї каталітично активної сполуки металу, такої як титан, алюміній, сурма, германій, кобальт, лужні метали і лужноземельні метали, магній і кальцій. В одному варіанті здійснення для одержання поліефірного полімеру додають у процес у фазі розплаву поліефірний полімер, що не містить каталітично активних сполук кобальту, германію, сурми, кальцію, активованого вугілля і/або магнію.

В одному варіанті здійснення пропонується титановий каталізатор, переважно, у кількості приблизно від 3 частин на млн. (частин на мільйон) до 35 частин на млн. титану з каталізатора, більш переважно - приблизно від 4 до 15 частин на млн. титану з каталізатора, і найбільш

переважно - від 5 до 10 частин на млн. Ti, у розплаві поліефірного полімеру, у кожному випадку з розрахунку на масу титану.

Титановий каталізатор може бути будь-якою сполукою титану, яка прийнятно підвищує швидкість поліконденсації. Переважно, щоб каталізатор забезпечував щонайменше таку ж швидкість поліконденсації, яка досягається при використанні триацетату сурми або триоксиду сурми, які є прикладами відомих каталізаторів поліконденсації, що використовуються при промисловому одержанні ПЕТ, і більш переважно, щоб він забезпечував значно більш високу швидкість поліконденсації за відсутності дезактиваторів, таких як фосфорна кислота. Придатний каталізатор поліконденсації, такий як титановий каталізатор, може бути доданий де бажано у процесі полімеризації у фазі розплаву, наприклад, у зону етерифікації або у зону поліконденсації. Переважно, щоб вибраний момент додавання не приводив до зниження швидкості поліконденсації, тобто зниження зростання величини  $It.V.$ , у порівнянні з іншими можливими моментами додавання. Його переважно додавати після досягнення щонайменше 90% конверсії у зоні етерифікації, або після завершення етерифікації (яка включає переетерифікацію), або між зоною етерифікації і зоною поліконденсації, або на початку зони поліконденсації, або протягом зони преполімеризації, переважно - протягом першої половини зони преполімеризації, і більш переважно - протягом першої чверті зони преполімеризації (відносно часу перебування у зоні).

Приклади придатних титанових каталізаторів для поліконденсації звичайно включають сполуки титану (IV), які є алкоголями, гліколями, ацетатами, оксалатами і так далі. Алкоголі і змішані гліколі-алкоголі є переважними. Прикладом переважного каталізатора є ізопропілат титану (IV). Багато таких каталізаторів виробляється промисловістю, а саме, титанати під торговою маркою Tyzor® фірми DuPont. Тверді сполуки титану, які служать як гетерогенні каталізatori, також є придатними сполуками, включаючи каталізatori, розкриті у патентному документі U.S. Patent 5656716. Оксиди і гідратовані оксиди титану можуть стати розчинними у процесі полімеризації, наприклад, у результаті комплексоутворення і/або реакції з яким-небудь діючим компонентом. Якщо каталізatori залишаються нерозчинними щонайменше частково, то це буде негативно впливати на їх каталітичну активність, так само як і викликати каламутність (відсутність яскравості). Розчинні каталізatori є переважними, більш переважними є ті каталізatori, які розчинні на початковому етапі реакції. Титановий каталізатор може бути введений у реакцію будь-яким зручним способом. Може бути використаний розчин каталізатора у спирті або суміш твердої речовини і рідини (суспензія) каталізатора в етиленгліколі, наприклад, це може бути розчин або суспензія каталізатора у суміші олігомерів. Каталізатор може бути також доданий у чистому вигляді і розподілений за допомогою перемішування, наприклад, шляхом механічного змішування або шляхом використання статичного змішувача.

В іншому прикладі придатним каталізатором поліконденсації може бути сполука алюмінію. Каталітичні сполуки алюмінію можуть бути додані у процес у фазі розплаву у вигляді сполуки (яка включає сіль або комплекс) або у вигляді металу, за умови, що він є, зрештою, активним як каталізатор у фазі поліконденсації або сам по собі, або у комбінації з атомами або сполуками лужного або лужноземельного металу. Оксиди алюмінію не включаються у поняття сполуки алюмінію або металу. Переважними є ті сполуки алюмінію, які можуть бути розчинені у розріджувачі або носії, який є летким і/або здатним реагувати з інгредієнтами, що утворюють поліефір. Придатні рідкі реакційно-здатні носії можуть мати будь-яку молекулярну масу, наприклад, в інтервалі від 62 до 10000 грамів на моль. Сполуки алюмінію можуть також бути додані у вигляді пульп або суспензій у рідині, яка є леткою і/або здатна реагувати з інгредієнтами, що утворюють поліефір. Алюміній може також бути доданий у процес у фазі розплаву шляхом змішування у розплаві сполуки алюмінію з поліефірним полімером у придатному екструдері або іншому пристрої з утворенням концентрату, і потім, переважно, розплавлення концентрату як розплавленої сировини для процесу у фазі розплаву. Переважним способом додавання сполук алюмінію є додавання каталізатора в ємність для змішування, яка є частиною обладнання процесу одержання поліефіру у фазі розплаву. Переважно, щоб ємність для змішування каталізатора також містила сполуку лужного металу або сполуку лужноземельного металу, а також придатний розчинник або диспергуючий агент.

Сполука алюмінію може бути додана у зону етерифікації, до суміші олігомерів, що виходить із зони етерифікації, або на початку поліконденсації, або до розплаву поліефіру під час поліконденсації, і, переважно, як зазначалося вище, після того, як ступінь конверсії у зоні етерифікації досягає 75%. Переважно додавати сполуку алюмінію, коли ступінь конверсії кінцевих кислотних груп у зоні етерифікації досягає щонайменше 75%, більш переважно - коли ступінь конверсії кінцевих кислотних груп складає щонайменше 85%, і найбільш переважно -

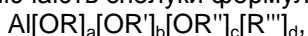
коли ступінь конверсії кінцевих кислотних груп у результаті етерифікації складає щонайменше 93%. Однак, оскільки алюміній виконує функції каталізатора поліконденсації, бажано додавати алюміній до розплаву полієфіру після того, як розплав мономеру/олігомеру виходить з реакторів етерифікації, і його додають між зоною етерифікації і зоною поліконденсації, або при ініціюванні

5 преполімеризації, або у зону преполімеризації (перша стадія поліконденсації), для забезпечення можливості використання більш короткого часу реакції або нарощування більш високої молекулярної маси.

У переважному варіанті здійснення сполуку алюмінію додають у суміш олігомерів під час або після завершення зони етерифікації, або до розплаву полієфіру, але не пізніше моменту,

10 коли величина  $It.V.$  розплаву досягає 0,3 дл/г, або не пізніше моменту, коли величина  $It.V.$  розплаву досягає 0,2 дл/г, і більш переважно - до суміші олігомерів, що виходять із зони етерифікації або до початку, або на початку поліконденсації, яка є для зони преполімеризації або всередині зони преполімеризації першою стадією поліконденсації (при цьому зона остаточної обробки є другою і останньою стадією поліконденсації).

15 Придатні сполуки алюмінію як каталізатори поліконденсації включають сполуки алюмінію щонайменше з одним органічним замісником. Ілюстративні приклади придатних сполук включають сполуки формули:



де R, R', R'' є незалежно алкільною групою, арильною групою, ацильною групою або воднем,

20 де, переважно, щоб щонайменше одна з R, R' R'' і R''' не була воднем, R''' є аніонною групою, і a, b, c, d незалежно є 0 або додатними цілими числами, і  $a+b+c+d$  дорівнює 3 або є числом, не більшим, ніж 3.

Придатні приклади сполук алюмінію включають солі алюмінію з карбоновими кислотами, такі як ацетат алюмінію, бензоат алюмінію, лактат алюмінію, лаурат алюмінію, стеарат

25 алюмінію, алкоголяти алюмінію, такі як етилат алюмінію, ізопропілат алюмінію, три-н-бутират алюмінію, три-трет-бутират алюмінію, діізопропілат моно-втор-бутоксіалюмінію, і хелати алюмінію, в яких алкоксильна група алкоголяту алюмінію частково або повністю заміщена комплексоутворювачами, такими як алкілацетоацетат або ацетилацетон, такими як діізопропілат ацетоацетат алюмінію, алюміній трис(етилацетоацетат), алкіл ацетоацетат

30 алюмінію діізопропілат, алюміній моноацетилацетат біс(етилацетоацетат), алюміній трис(ацетилацетат), алюміній ацетилацетонат.

Переважними серед сполук алюмінію є основні солі алюмінію з карбоновими кислотами і алкоголяти алюмінію. Основні солі алюмінію з карбоновими кислотами включають одноосновні і

35 двохосновні сполуки. Використовуваний основний ацетат алюмінію може бути або моногідрокси-діацетатною сполукою, або дигідроксимоноацетатною сполукою, або їх сумішшю. Зокрема, основний ацетат алюмінію та ізопропілат алюмінію є переважними сполуками алюмінію. Стабілізований за допомогою борної кислоти основний ацетат алюмінію може у деяких випадках підвищувати його розчинність. Найбільш переважним є ізопропілат алюмінію.

Для здійснення поліконденсації додають деяку кількість атомів алюмінію. Переважні

40 кількості є ефективними для поліконденсації з прийнятною швидкістю. Прийнятною швидкістю є швидкість, при якій технологічна лінія з виробництва полієфіру може експлуатуватися і при цьому ще окупати капіталовкладення. Більш переважно, щоб прийнятна швидкість складала щонайменше швидкість, яка досягається при 250 частинах на млн. Sb. Звичайна кількість складає щонайменше від 2 частин на млн., або щонайменше від 5 частин на млн., або

45 щонайменше від 10 частин на млн., або щонайменше від 15 частин на млн., або щонайменше від 20 частин на млн., або щонайменше від 30 частин на млн., і приблизно до 150 частин на млн., або приблизно до 100 частин на млн., або приблизно до 75 частин на млн., або приблизно до 60 частин на млн. Al від маси полімеру. При використанні у комбінації з лужним або лужноземельним металом, порція якого може бути додана у зону етерифікації, збільшення

50 молярного співвідношення лужного металу або лужноземельного металу до алюмінію (M:Al) може підвищити швидкість поліконденсації; тому, низькі завантаження Al можуть давати прийнятну швидкість при величині молярного співвідношення M:Al від середнього до високого значення, забезпечуючи при цьому низькі швидкості при низькому молярному співвідношенні M:Al. Переважний інтервал вмісту алюмінію складає від 3 частин на млн. до 60 частин на млн., і

55 більш переважний інтервал складає від 5 до 20 частин на млн. Інші придатні кількості включають щонайменше від 3 частин на млн. або щонайменше від 5 частин на млн., або щонайменше від 7 частин на млн., або щонайменше від 10 частин на млн.; і до 60 частин на млн., або до 40 частин на млн., або до 30 частин на млн. Al, або до 25 частин на млн., або до 20 частин на млн., або до 18 частин на млн., або до 16 частин на млн., або до 15 частин на млн.

Сполуки алюмінію можуть бути використані у комбінації з лужним металом або лужноземельним металом. Останній може необов'язково бути присутнім або може бути доданий у зону етерифікації у будь-який момент, коли додають сполуки алюмінію. Лужний метал або лужноземельний метал належить до металів Групи ІА і Групи ІІА періодичної таблиці, включаючи, але цим не обмежуючись, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr і, переважно - Li, Na або K. Метали можуть бути додані у фазу розплаву у вигляді сполук металів (які включають комплекс або сіль), що мають протиіони, серед яких переважними протиіонами є гідроксиди, карбонати і карбонові кислоти.

Співвідношення молів лужного металу або молів лужноземельного металу, або лугу до молів алюмінію (M:Al) звичайно знаходиться у межах щонайменше від 0,1, або щонайменше від 0,25, або щонайменше від 0,5, або щонайменше від 0,75, або щонайменше від 1, або щонайменше від 2, і приблизно до 75, приблизно до 50, приблизно до 25, приблизно до 20, приблизно до 15, приблизно до 10, приблизно до 8, або приблизно до 6, або приблизно до 5. Для визначення конкретної кількості алюмінію і величини використовуюваного молярного співвідношення M:Al, беруть до уваги бажану швидкість реакції, що залежить від температури у зоні поліконденсації, і колір, яскравість і норму утворення АА, які є характеристиками готового полімеру.

Із зони преполімеризації, як тільки досягається значення It.V. приблизно не більше, ніж 0,48 дл/г, одержаний розплав поліефірного полімеру із зони преполімеризації подають у зону остаточної обробки на поліконденсацію, де продовжують проводити додаткову поліконденсацію звичайно в одному або більше реакторах остаточної обробки, і необов'язково підвищуючи температуру до більш високих температур, ніж температури у зоні преполімеризації. Наприклад, температура всередині зони остаточної обробки може бути підвищена до величини в інтервалі від 270°C до 305°C доти, доки величина It.V. розплаву не збільшиться від величини It.V. розплаву у зоні преполімеризації (звичайно від 0,20 до 0,30 дл/г, але звичайно не більше, ніж 0,48 дл/г) до величини It.V. в інтервалі приблизно від 0,54 дл/г до 1,2 дл/г. Реактор остаточної обробки, звичайно називаний у промисловості "полімеризатором високомолекулярного продукту" або "реактором доведення", звичайно працює при тиску, який нижче використовуюваного тиску у зоні преполімеризації, наприклад, в інтервалі приблизно від 0,2 до 4,0 тор. Незважаючи на те, що у зоні остаточної обробки звичайно проходять такі ж хімічні перетворення, що і у зоні одержання преполімеру, той факт, що розмір молекул, і, отже, в'язкість відрізняються, означає, що також відрізняються і умови реакції. Однак, також як у реакторі одержання преполімеру, кожний реактор (реактори) остаточної обробки працює під вакуумом або в атмосфері інертного газу, і у кожному реакторі для прискорення видалення етиленгліколю звичайно забезпечують яке-небудь змішування або оновлення поверхні.

Відповідно до даного винаходу щонайменше одну додаткову сполуку, яка включає дезактиватор каталізатора, додають у розплав поліефірного полімеру після того, як вказаний розплав поліефірного полімеру досягає величини It.V. щонайменше 0,45 дл/г, або щонайменше 0,50 дл/г, або щонайменше 0,55 дл/г, або щонайменше 0,60 дл/г, або щонайменше 0,65 дл/г, або щонайменше 0,68 дл/г, або щонайменше 0,70 дл/г, або щонайменше 0,72 дл/г, або щонайменше 0,74 дл/г, або щонайменше 0,76 дл/г, або щонайменше 0,80 дл/г. Бажано, щоб додавання дезактиватора каталізатора здійснювалося поблизу вивантаження із зони остаточної обробки шляхом поліконденсації або відразу після неї, але перед нарізкою полімеру, хоча додавання дезактиватора каталізатора може здійснюватися у будь-який момент всередині фази розплаву, коли розплав поліефірного полімеру має досить високе значення It.V.

Після стабілізації або дезактивації каталізатора пізніше або ближче до закінчення процесу у фазі розплаву, необов'язково йде додаткове зростання величини It.V., з подальшим одержанням частинок поліефіру після піддавання твердненню розплаву поліефірного полімеру. Існує багато характеристик, що пред'являються до розплаву поліефірного полімеру і до частинок твердого поліефіру, які одержують потім. Наприклад, однією звичайною необхідною властивістю поліефіру є низька концентрація залишкового вільного АА у частинках твердого поліефіру і низька норма утворення АА при розплавленні вказаних частинок. Наприклад, при застосуванні у пляшках для газованих безалкогольних напоїв ("CSD") і пляшках для води, частинки поліефіру і, більш конкретно, гранули ПЕТ поліефіру часто формують у преформи пляшок. АА, який вивільняється у процесі формування преформ пляшок, може додавати відчутний і можливо небажаний присмак напою. Прийнятні величини концентрацій АА можуть змінюватися в залежності від передбачуваних застосувань полімеру. Однією перевагою цього винаходу є можливість одержання поліефірного полімеру, в якому норма утворення АА у поліетилентерефталатних полімерах є досить низькою для того, щоб бути прийнятною для використання у пляшках для води, і при цьому одночасно значення It.V. відповідає вимогам, що



пред'являються до пляшок для газованих безалкогольних напоїв, тобто, можливість одержання смоли подвійного призначення.

Іншим прикладом звичайно необхідної характеристики розплаву поліефірного полімеру і будь-яких, одержуваних далі шляхом піддавання твердненню розплаву, частинок поліефіру, є низька концентрація кінцевих вінільних груп. Кінцеві вінільні групи, представлені формулою -  $\text{CO}_2\text{-CH=CH}_2$ , є відомими попередниками АА. Один загальноприйнятий механізм пояснює утворення АА у розплавленому поліефірі, що містить залишки етиленгліколю щонайменше у деяких з фрагментів, що повторюються, розривів внутрішнього ланцюга поліефірного полімеру з утворенням кінцевої вінільної групи (VEG) і кінцевої групи карбонової кислоти. VEG може реагувати з кінцевою гідроксильною групою (HEG) з утворенням залишкового або вільного АА і нового внутрішнього ефірного зв'язку. Тому, існує поширена думка, що висока концентрація кінцевих вінільних груп є небажаною внаслідок здатності кінцевої вінільної групи реагувати і утворювати АА під час подальшої переробки розплаву твердих частинок поліефірних полімерів. Наприклад, АА може не тільки утворюватися під час одержання поліефірних полімерів у фазі розплаву, але також може виникати під час пресування литтям, при якому використовує частинки ПЕТ (наприклад, гранули) для виготовлення преформ пляшок. Однією перевагою даного винаходу є одержання поліефірного полімеру, при якому виключається необхідність у додаванні поглинача АА або іншої домішки, яка знижує вміст АА, до або під час пресування литтям ПЕТ преформ або переробки розплаву в інші вироби. Крім того, існує загальна тенденція проводити процеси полімеризації поліефірів у фазі розплаву при низьких температурах і низькій продуктивності для інгібування послідовного утворення АА при подальших переробках. Іншою перевагою даного винаходу є те, що ця загальна тенденція більше не вважається особливо важливою.

Крім того, у патентному документі U.S. 5852164 вказується, що для поліпшення стійкості проти теплового старіння розплаву високомодифікованих поліефірних полімерів, які містять майже у всіх прикладах близько 33 мол. % 1,4-циклогександиметанолу у розрахунку від сумарного вмісту діолу, переважно, щоб концентрація олефінових кінців або кінцевих груп, яка є сумою кінцевих вінільних груп, кінцевих вініліденових груп і кінцевих метилциклогексенових груп, складала менше, ніж 25 екв./тонна. Звичайно, є небажаним, особливо у процесах формування, щоб характеристична в'язкість полімеру знижувалася при нагріванні, оскільки це негативно впливає на властивості одержуваного виробу або деталі. Наприклад, при виробництві пляшок і/або преформ, які звичайно виготовляють з поліефірного полімеру без додавання модифікаторів (немодифікованого) або незначно модифікованого поліефірного полімеру, і зокрема пляшки для напоїв, такі як пляшки для газованих безалкогольних напоїв або пляшки для води, виготовляють з частинок винаходу, і різниця величини  $\text{It.V.}$  між величиною  $\text{It.V.}$  частинок і величиною  $\text{It.V.}$  преформ і/або пляшок звичайно складає не більше, ніж 0,04 дл/г, переважно - не більше, ніж 0,03 дл/г, і найбільш переважно - не більше, ніж 0,02 дл/г. Крім того, відомо, що кінцеві вінільні групи мають схильність при екстремальних умовах також полімеризуватися у полівінілові ефіри, які можуть бути причиною жовтого забарвлення ПЕТ.

Однак, автори винаходу несподівано виявили, що додавання дезактиватора каталізатора приводить до одержання поліефірного полімеру і подальших частинок поліефіру з відносно високою концентрацією кінцевих вінільних груп у полімері і порівняно низькою нормою утворення АА при температурах плавлення, де концентрація кінцевих вінільних груп не має значного негативного впливу на якість поліефірного полімеру. Крім того, пропонується варіант здійснення, в якому не потрібні найнижчі рівні утворення АА або вмісту АА у преформі, що дозволяє мати більш коротку тривалість поліконденсації або більш високу продуктивність, і дозволяє одержувати продукт з придатною величиною  $\text{It.V.}$  без необхідності проведення полімеризації у твердому стані.

Поліефірний полімер може також містити дезактиватор каталізатора. Під дезактиватором каталізатора мають на увазі сполуку, здатну щонайменше частково дезактивувати або інгібувати активність каталітичної системи. Сполука здатна щонайменше частково дезактивувати каталітичну систему, коли внаслідок її додавання при даній концентрації, і виключно для випробування ефективності сполуки при даній концентрації, у будь-якому випадку з двох, або в обох випадках а) швидкість полімеризації у твердому стані при реальних технологічних умовах знижується відносно такого ж полімеру без дезактиватора ("випадок без домішки") і/або б) при додаванні раніше, швидкість поліконденсації у фазі розплаву при реальних технологічних умовах при постійній заданій величині  $\text{It.V.}$  знижується, тобто, потрібно більше часу для досягнення заданої величини  $\text{It.V.}$ , або при постійному часі величина  $\text{It.V.}$  полімеру знижується відносно випадку без застосування домішки. Переважно, щоб дезактиватор каталізатора також знижував норму утворення АА при розплавленні частинок,

відносно випадку без домішки, для того, щоб утворення АА здійснювало значно менший внесок у концентрації АА у формованому виробі, такому як преформа, відносно випадку без домішки, і більш переважно, щоб це утворення меншої кількості АА мало місце при розплавленні частинок поліефіру, одержаних шляхом полімеризації у фазі розплаву, що мають величину  $It.V$ .  
 5 щонайменше 0,72 дл/г.

Дезактиватор каталізатора додають у кінці процесу одержання розплаву полімеру для того, щоб обмежити активність каталітичної системи під час подальших стадій переробки розплаву, при яких каталізаторна система могла б, в іншому випадку, каталізувати перетворення присутніх у частинках полімеру попередників ацетальдегіду в ацетальдегід і/або каталізувати утворення великої кількості попередників АА і їх подальше перетворення в АА. За відсутності обробки полімер мав би високу норму утворення ацетальдегіду у процесі екструзії або пресування литтям, тим самим здійснюючи внесок у підвищення концентрацій АА у виробах, виготовлених з розплаву. Стабілізатор або дезактиватор може також сприяти термічній стабілізації розплаву полімеру у кінці поліконденсації у фазі розплаву і під час подальшого плавлення частинок поліефіру, яке проводять, наприклад, під час формування виробів з розплаву, і без використання яких у високов'язкому розплаві можливим є проходження більшого числа реакцій з розривом полімерних ланцюгів, що веде до утворення більшої кількості попередників АА і, у кінцевому результаті, утворення більшої кількості АА. Будь-яка побічна реакція, яка щонайменше частково прискорюється каталітичною системою для поліконденсації, не буде викликати особливої проблеми, якщо каталітична система для поліконденсації щонайменше частково дезактивована. Дезактиватор каталізатора не додають одночасно разом з додаванням сполук алюмінію або сполук лужних металів, або сполук лужноземельних металів, або лужних сполук, і не додають на початку поліконденсації, оскільки це інгібувало б каталітичну активність металевих каталізаторів і, отже, швидкість поліконденсації. Потрібно зазначити, однак, що не всі типи або форми сполук фосфору є дезактиваторами, і якщо вони ними не є, то вони можуть бути додані, якщо у цьому є необхідність, разом з каталізатором або на початку поліконденсації.

Переважно, щоб придатними дезактивуючими сполуками були фосфорвмісні сполуки. Сполуки фосфору містять один або більше атомів фосфору. Переважними є триєфіри фосфату, кислотні фосфорні сполуки або їх ефірні похідні, і солі амінів з кислотними фосфорвмісними сполуками. Кислотні фосфорні сполуки мають щонайменше одну оксикислотну групу, тобто щонайменше один атом фосфору, з'єднаний подвійним зв'язком з киснем, і одинарним зв'язком щонайменше з одним гідроксилом або ОН групою. Число кислотних груп збільшується у міру збільшення числа гідроксильних груп, зв'язаних з атомом фосфору, тобто зв'язаних подвійним зв'язком з киснем.

Конкретні приклади сполук фосфору включають фосфорну кислоту, пірофосфорну кислоту, фосфористу кислоту, поліфосфорну кислоту, карбоксифосфонові кислоти, алкілфосфонові кислоти, похідні фосфонові кислоти, і кожну з їх кислотних солей і кислот ефірів і похідних, включаючи кислотні ефіри фосфату, такі як моно- і дієфіри фосфату, і неексидні ефіри фосфату (наприклад, триєфіри фосфату), такі як триметилфосфат, триетилфосфат, трибутилфосфат, трибутоксидетилфосфат, трис(2-етилгексил)фосфат, олігомерні триєфіри фосфату, триоксидфосфат, трифенілфосфат, тритолілфосфат, (трис)етиленглікольфосфат, триетилфосфоацетат, диметилметилфосфонат, тетраізопропілметилендифосфонат, моно-, ди- і триєфіри фосфорної кислоти з етиленгліколем, діетиленгліколем або 2-етилгексанолом, або їх суміші. Інші приклади включають дистеарилпентаеритрит дифосфіт, моно- і дигідрофосфатні сполуки, фосфітні сполуки, конкретні неорганічні фосфорні сполуки, які переважно розчинні у розплаві полімеру, полі(етилен)гідрофосфат і силілфосфати. Білястість у розчинах частинок або у формованих деталях є однією вказівкою відсутності розчинності або обмеженої розчинності домішки у розплаві полімеру. Розчинні домішки є більш придатними для дезактивації/стабілізації каталітичної системи. Крім того, білястість у формованих деталях є небажаною, якщо вона перевищує прийнятні межі і/або погіршує зовнішній вигляд формованої деталі.

Інші сполуки фосфору, які можуть бути додані, включають солі амінів з кислотними сполуками фосфору. Аміни можуть бути циклічними або ациклічними, можуть бути мономерними, олігомерними або полімерними, і їх потрібно вибирати так, щоб знизити до мінімуму білястість і/або максимально збільшити розчинність, коли з цим виникають проблеми. Органічні складові аміну можуть, у принципі, бути будь-якою органічною групою. Придатними є аміак і споріднені сполуки, такі як гідроксид амонію.

Придатні органічні групи аміну включають лінійний і розгалужений алкіл, циклоалкіл, арил, аралкіл, алкіларил, гетероарил і так далі. Кожний з цих типів органічних груп може бути

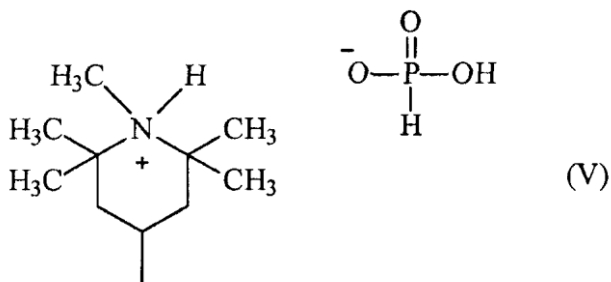
заміщеним або незаміщеним, тобто гідроксильною, карбоксильною, алкоксильною, галогенідною та іншими подібними групами. Органічні групи можуть також містити карбонати, кето, прості ефіри і тіоефірні зв'язки, а також амід, складний ефір, сульфоксид, сульфон, епоксид та інші подібні групи. Цей список є ілюстрацією, а не обмеженням.

5 Переважними амінами є циклічні аміни, що мають 5-7 членне кільце, переважно - шестичленне кільце. Ці кільця можуть складати тільки єдині "мономерні" сполуки, або можуть бути частиною більш великого олігомеру або полімеру.

10 Переважними циклічними амінами є стерично утруднені аміни, які мають органічні групи, заміщені у положеннях кільця, суміжних з атомом азоту у кільці. Атом азоту у кільці сам по собі може бути заміщеним, а саме, алкільними, арильними, аралкільними, алкіларильними та іншими групами. Стерично утруднені аміни можуть також включати частину олігомерного фрагмента або полімерного фрагмента.

15 Іншим типом переважних амінів є амінокислоти. Амінокислоти з температурами розкладання при температурах полімеризації або вище температури полімеризації є особливо переважними. Можуть бути використані L-енантіомер, D-енантіомер або будь-яка їх суміш, включаючи рацемічні суміші. Амінна група і група карбонової кислоти не повинні бути приєднані до одного і того ж атому вуглецю. Амінокислоти можуть бути альфа, бета або гамма кислотами. Можуть бути використані заміщені амінокислоти. Амінокислоти з деякою розчинністю у воді є особливо переважними, оскільки це дозволяє здійснювати синтез солі у воді, тобто, без VOCs (легких органічних сполук).

20 Придатні аміни містять щонайменше один атом азоту, здатний утворювати сіль з фосфорвмісною кислотою. У стерично утруднених амінах, які містять, наприклад, N-алкіловані піперидинільні ланки, утворення солі може відбуватися з участю піперидинільного азоту, що утворює такі сполуки як (але цим не обмежуючись):



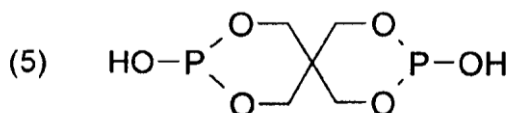
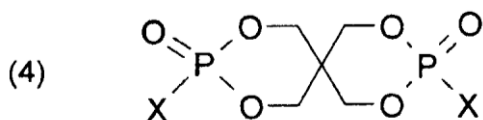
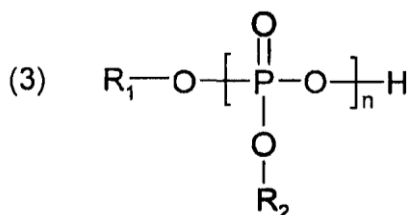
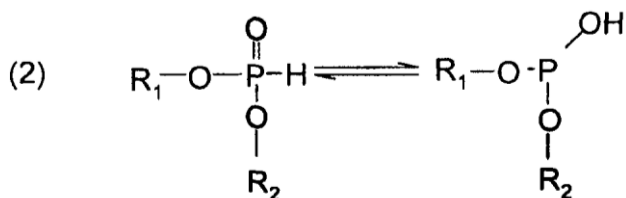
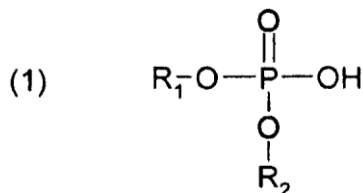
25 Коли в аминній сполуці є один атом азоту, який може утворювати сіль, використовують один моль фосфорвмісної кислоти на моль аминної сполуки. Коли в аминній сполуці є два атоми азоту, які можуть утворювати сіль, можуть бути використані два або більше моль кислоти на моль аминної сполуки, аж до кількості кислоти, при якій утворюються солі, що не мають здатного до нейтралізації азоту, що залишився, або у невеликому надлишку від цієї кількості.

30 Група карбонової кислоти в амінокислоті відкриває можливість взаємодії аминної частини солі з поліефірним ланцюгом. Взаємодія з поліефірним ланцюгом повинна приводити до меншої леткості і меншої екстрагованості. Взаємодія з поліефірним ланцюгом може також бути здійснена, якщо амінна частина солі містить гідроксильну і/або карбоксильну групу. Якщо є тільки 1 карбоксильна або гідроксильна група, сіль може функціонувати як кінцева реакційноздатна група. Якщо є всього 2 або більше реакційноздатних груп (карбоксильних або гідроксильних), сіль не завжди може знаходитися на кінці ланцюга. Також можлива взаємодія з поліефірним ланцюгом фосфорвмісної частини солі. Наприклад, фосфорна кислота може взаємодіяти з гідроксилвмісними сполуками з утворенням ефірів фосфату. Кінцем ланцюга поліефірів часто є кінцева гідроксильна група. Фосфорна кислота може також реагувати з серединою поліефірного ланцюга.

40 Попередником фосфорвмісного фрагмента фосфорної солі може бути будь-яка оксикислота фосфору, включаючи, але цим не обмежуючись, фосфорноватисту кислоту, фосфористу кислоту, фосфорну кислоту, поліфосфорну кислоту, поліфосфористі кислоти, пірофосфорну кислоту, фосфінові кислоти, фосфонові кислоти, моноефіри фосфату, діефіри фосфату, моноефіри фосфонату, моноефіри пірофосфату, діефіри пірофосфату, триефіри пірофосфату, або солі, або сполуки, які все ще несуть щонайменше один кислотний водень і так далі. Водень на будь-якій OH групі, зв'язаний безпосередньо з P=O групою, є кислотним. Сполуки з більш ніж одним кислотним воднем можуть мати один або більше кислотних воднів, заміщених органічними групами, такими як алкільна, арильна, аралкільна, алкіларильна і так далі, олігомерами простих поліефірів, олігомерами складних поліефірів і так далі. Однак,

- щонайменше один солетворний кислотний водень повинен залишатися. Оксикислоти фосфору з одним або більше воднями, зв'язані безпосередньо з P=O групою, можуть мати один або більше з цих воднів, заміщених органічними групами, такими як алкільна, арильна, аралкільна, алкіларильна і так далі. Приклади цих сполук включають, але цим не обмежуючись, алкілфосфонові кислоти, алкілфосфінові кислоти і діалкілфосфінові кислоти. Як і у випадку з амінами, органічні групи можуть бути заміщеними.

В одному варіанті здійснення солі одержують внаслідок взаємодії однієї або більше кислотних фосфорвмісних сполук з однією або більше основними органічними сполуками, що містять азот, де фосфорвмісні сполуки переважно вибирають зі сполук, що мають формули:

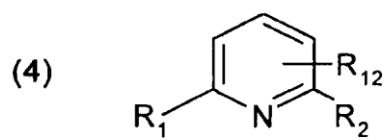
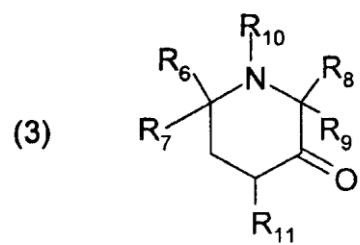
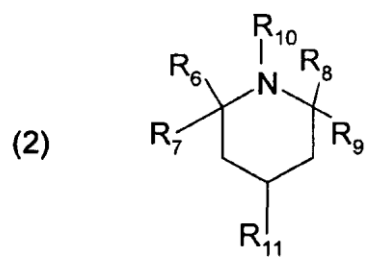
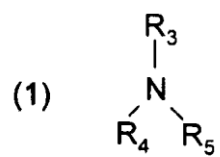


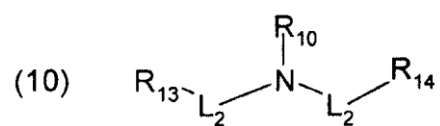
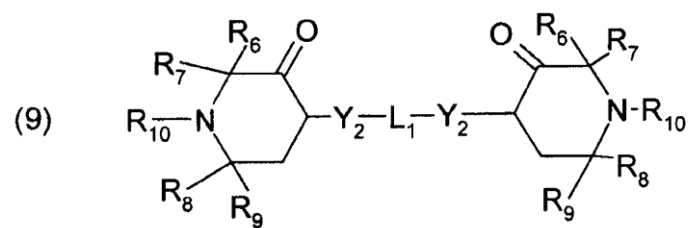
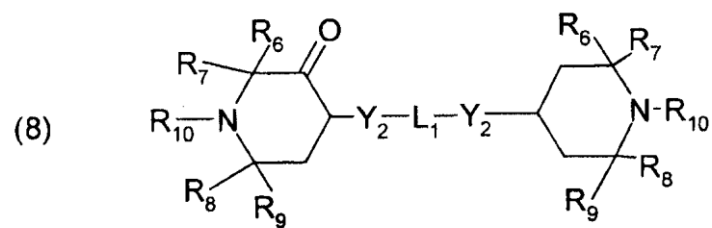
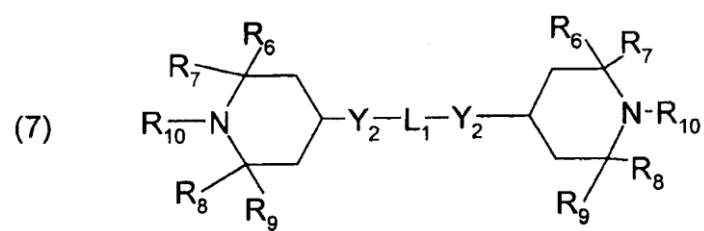
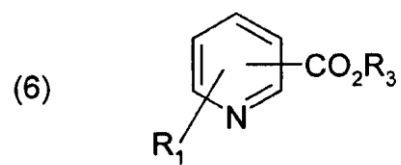
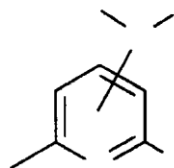
де R<sub>1</sub> і R<sub>2</sub> незалежно вибирають з водню, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-алкілу, заміщеного C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-алкілу, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-циклоалкілу, заміщеного C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-циклоалкілу, гетероарилу і арилу;

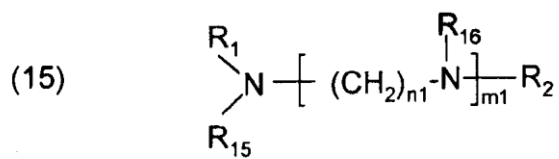
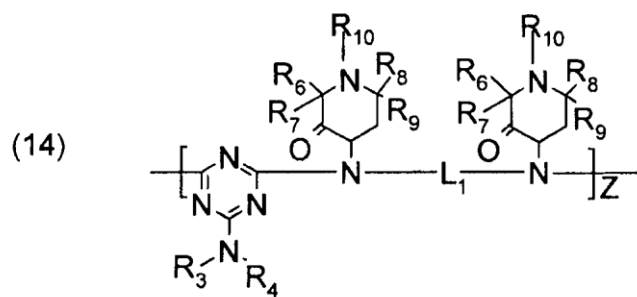
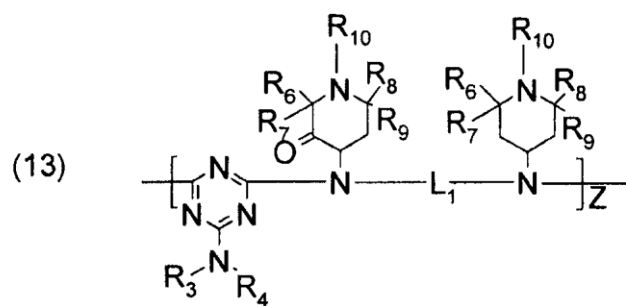
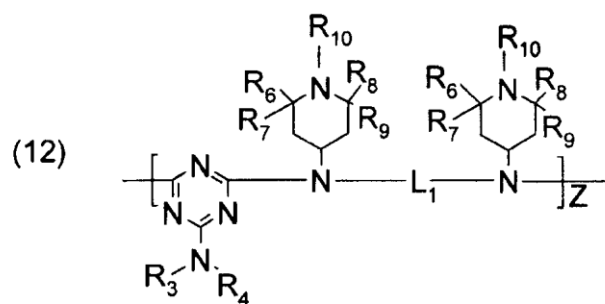
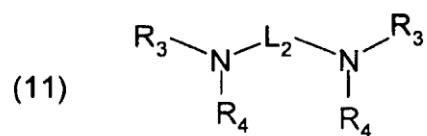
n складає від 2 до 500; і

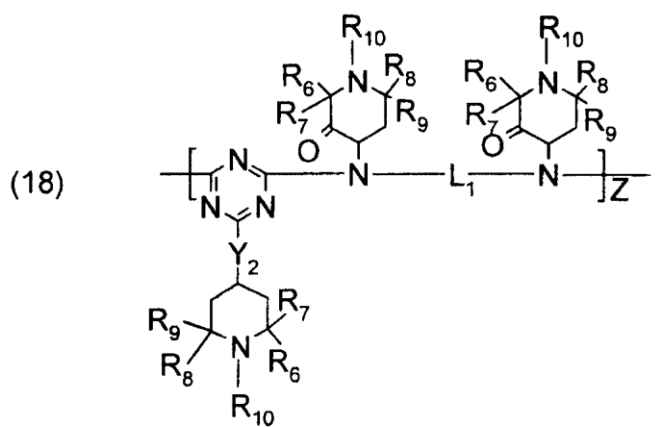
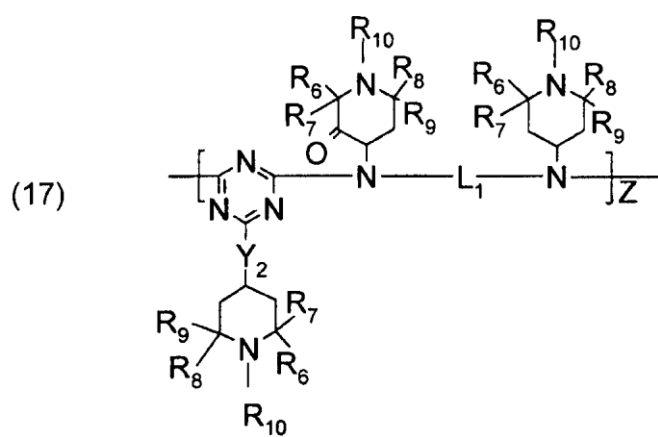
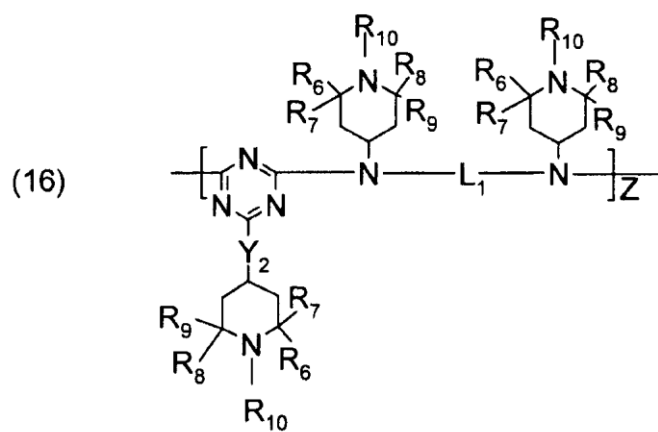
X вибирають з водню і гідроксилу;

і де основні органічні сполуки, що містять азот, переважно вибирають зі сполук, що мають формули:

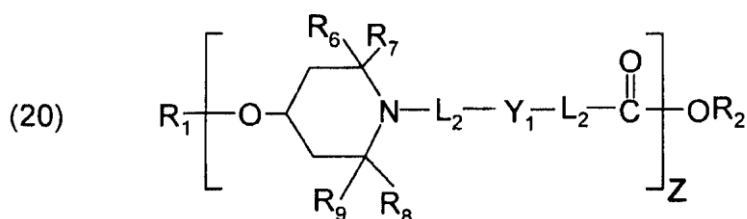
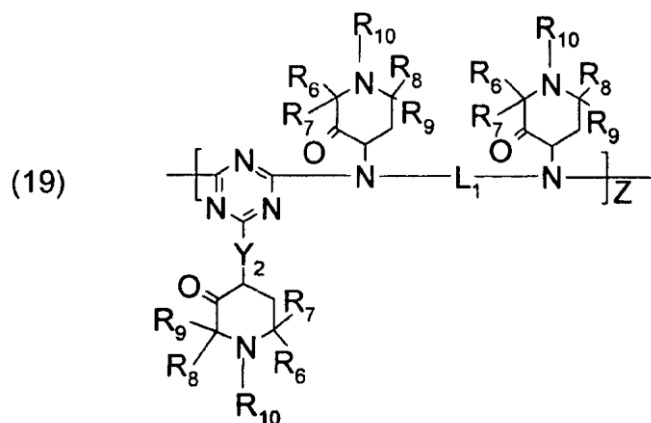












де:

$R_1$  і  $R_2$  незалежно вибирають з водню,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкілу, заміщеного  $C_1$ - $C_{22}$ -алкілу,  $C_3$ - $C_8$ -циклоалкілу, заміщеного  $C_3$ - $C_8$ -циклоалкілу, гетероарилу і арилу.

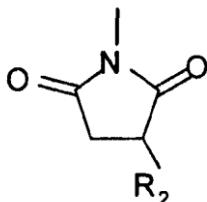
5 Кожна з наведених нижче органічних груп може бути заміщеною або незаміщеною, тобто гідроксильною, карбоксильною, алкоксильною, галогенідною, і/або іншими подібними групами, і будь-якою їх комбінацією. Органічні групи можуть також містити карбонат, кето, простий ефір і тіоефірні зв'язки, а також амід, складний ефір, сульфоксид, сульфон, епоксид та інші подібні замісники. Цей список є ілюстрацією, а не обмеженням.

10  $R_3$ ,  $R_4$  і  $R_5$  незалежно вибирають з водню,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкілу, заміщеного  $C_1$ - $C_{22}$ -алкілу,  $C_3$ - $C_8$ -циклоалкілу і заміщеного  $C_3$ - $C_8$ -циклоалкілу, де переважно щонайменше один з  $R_3$ ,  $R_4$  і  $R_5$  був замісником, відмінним від водню; однак, у випадку, коли  $R_3$ ,  $R_4$  і  $R_5$  є всі воднем, гідроксид амонію є переважною формою;  $R_3$  і  $R_4$  або  $R_4$  і  $R_5$  разом можуть являти собою двовалентну групу, що утворює кільце з атомом азоту, до якого вони приєднані, наприклад, морфоліно, піперидино та інші подібні групи;

15  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  і  $R_9$  незалежно вибирають з водню,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкілу, заміщеного  $C_1$ - $C_{22}$ -алкілу,  $C_3$ - $C_8$ -циклоалкілу, заміщеного  $C_3$ - $C_8$ -циклоалкілу, гетероарилу, арилу;

$R_{10}$  вибирають з водню,  $-OR_6$ ,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкілу, заміщеного  $C_1$ - $C_{22}$ -алкілу,  $C_3$ - $C_8$ -циклоалкілу, заміщеного  $C_3$ - $C_8$ -циклоалкілу;

20  $R_{11}$  вибирають з водню,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкілу, заміщеного  $C_1$ - $C_{22}$ -алкілу,  $C_3$ - $C_8$ -циклоалкілу, заміщеного  $C_3$ - $C_8$ -циклоалкілу, гетероарилу, арилу,  $-Y_1-R_3$  або сукцинімідо групи, що має формулу



де

25  $R_{12}$  вибирають з водню,  $C_1$ - $C_{22}$ -алкілу, заміщеного  $C_1$ - $C_{22}$ -алкілу,  $C_3$ - $C_8$ -циклоалкілу, заміщеного  $C_3$ - $C_8$ -циклоалкілу, гетероарилу, арилу і вони можуть бути розташовані у 3, 4 або 5 положеннях ароматичного кільця;

$-N(R_3)(R_4)$  група може бути розташована у 3, 4 або 5 положеннях піридинового кільця сполуки азоту (5);

$-\text{CO}_2\text{R}_3$  і  $\text{R}_1$  групи можуть бути розташовані у будь-якому з 2, 3, 4, 5, 6 положень піридинового кільця сполуки азоту (6);

$\text{L}_1$  є двовалентною зв'язувальною групою, вибраною з  $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ -алкілену;  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Y}_1)_{1-3}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ;  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -циклоалкілену; арилену; або  $-\text{CO-L}_2\text{-OC-}$ ;

5  $\text{L}_2$  вибирають з  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -алкілену, арилену,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Y}_1)_{1-3}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$  і  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -циклоалкілену;

$\text{Y}_1$  вибирають з  $-\text{OC(O)-}$ ,  $-\text{NHC(O)-}$ ,  $-\text{O-}$ ,  $-\text{S-}$ ,  $-\text{N(R}_1)\text{-}$ ;

$\text{Y}_2$  вибирають з  $-\text{O-}$  або  $-\text{N(R}_1)\text{-}$ ;

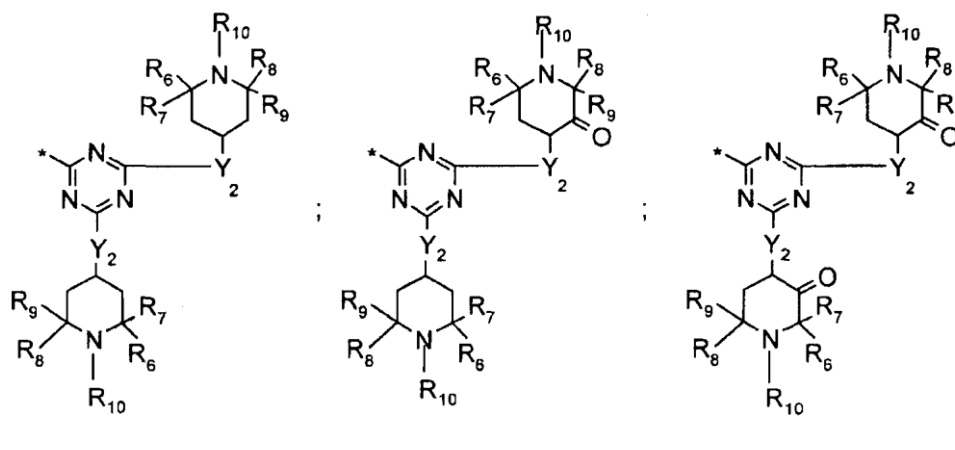
$\text{R}_{13}$  і  $\text{R}_{14}$  незалежно вибирають з  $-\text{O-R}_2$  і  $-\text{N(R}_2)_2$ ;

$\text{Z}$  є додатним цілим числом приблизно аж до 20, переважно приблизно аж до 6;

10  $m_1$  вибирають зі значень від 0 до 10;

$n_1$  є додатним цілим числом, яке вибирають зі значень від 2 до приблизно 12;

$\text{R}_{15}$  і  $\text{R}_{16}$  незалежно вибирають з водню,  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -алкілу, заміщеного  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -алкілу,  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -циклоалкілу, заміщеного  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -циклоалкілу, гетероарилу, арилу і радикалу А, де радикал А вибирають з наведених нижче структур:



15

Структури радикалу А, де \* означає місце приєднання.

Переважно, щоб щонайменше один з  $\text{R}_{15}$  і  $\text{R}_{16}$  був радикалом А; і де співвідношення числа атомів фосфору у кислотній фосфорвмісній сполуці до числа основних атомів азоту в основній органічній сполуці складає приблизно від 0,05 до 2, переважно приблизно від 0,25 до 1,1.

20 Термін " $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -алкіл" означає насичений вуглеводневий радикал, який містить від одного до двадцяти двох вуглецевих атомів і який може бути прямим або розгалуженим. Такі  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$  алкільні групи можуть бути метилом, етилом, пропілом, бутилом, пентилом, гексилом, гептилом, октилом, ізопропілом, ізобутилом, третбутилом, неопентилом, 2-етилгептилом, 2-етилгексилом та іншими подібними групами. Термін "заміщений  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -алкіл" стосується описаних вище  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -алкільних радикалів, які можуть бути заміщені одним або більше замісниками, вибраними з гідрокси, карбокси, галогену, ціано, арилу, гетероарилу,  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -циклоалкілу, заміщеного  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -циклоалкілу,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкокси,  $\text{C}_2\text{-C}_6$  алканоліокси та інших подібних замісників.

25 Термін " $\text{C}_3\text{-C}_8$ -циклоалкіл" використовують для позначення циклоаліфатичного вуглеводневого радикала, що містить від трьох до восьми вуглецевих атомів. Термін "заміщений  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -циклоалкіл" використовують для опису наведеного вище  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -циклоалкільного радикала, що містить щонайменше одну групу, вибрану з  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкілу,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкокси, гідрокси, карбокси, галогену та інших подібних груп.

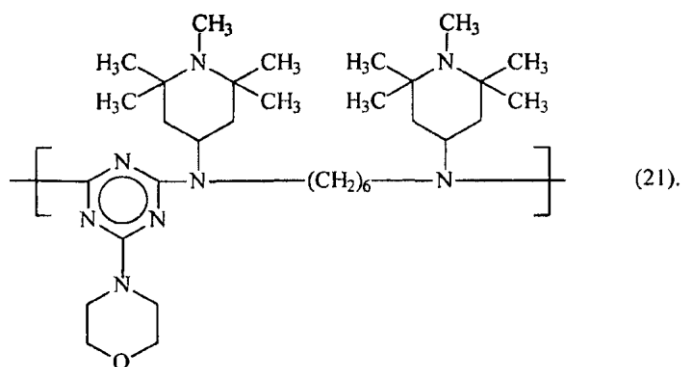
30 Термін "арил" використовують для позначення ароматичного радикала, що містить 6, 10 або 14 вуглецевих атомів у зв'язаній ароматичній кільцевій структурі, і ці радикали є необов'язково заміщеними однією або більше групами, вибраними з  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкілу;  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкокси; фенілу і фенілу, заміщеного  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкілом;  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкокси;  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -циклоалкілу; галогену; гідрокси, карбокси, ціано, трифторметилу та інших подібних груп. Типові арильні групи включають феніл, нафтил, фенілнафтил, антріл (антраценіл) та інші подібні групи. Термін "гетероарил" використовують для опису зв'язаних циклічних радикалів, які містять щонайменше один гетероатом, вибраний з сірки, кисню, азоту або їх комбінації у поєднанні з числом вуглецевих атомів від двох до приблизно десяти, і цих гетероарильних радикалів, заміщених групами, згаданими вище як можливі замісники на арильному радикалі. Типові гетероарильні радикали включають: 2- і 3-фурил, 2- і 3-тієніл, 2- і 3-піроліл, 2-, 3- і 4-піридил, бензотіофен-2-іл; бензотіазол-2-іл, бензоксазол-2-іл, бензімідазол-2-іл, 1,3,4-оксадіазол-2-іл, 1,3,4-тіадіазол-2-іл, 1,2,4-тіадіазол-5-іл, ізотіазол-5-іл, імідазол-2-іл, хіноліл та інші подібні радикали.

45

Терміни "C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси" і "C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алканоліокси" використовують для представлення груп -O-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкіл і -OCOC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкіл, відповідно, де "C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкіл" означає насичений вуглеводень, який містить 1-6 вуглецевих атомів, який може бути лінійним або розгалуженим, і який може бути додатково заміщений однією або більше групами, вибраними з галогену, метокси, етокси, фенілу, гідрокси, карбокси, ацетилокси і пропіонілокси. Термін "галоген" використовують для представлення фтору, хлору, броду і йоду; однак, хлор і бром є переважними.

Термін "C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-алкілен" використовують для позначення двовалентного вуглеводневого радикала, який містить від двох до двадцяти двох вуглецевих атомів і який може бути лінійним або розгалуженим, і який може бути заміщений одним або більше замісниками, вибраними з гідрокси, карбокси, галогену, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алканоліокси і арилу. Термін "C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-циклоалкілен" використовують для позначення двовалентних циклоаліфатичних радикалів, що містять від трьох до восьми вуглецевих атомів, і вони необов'язково заміщені однією або більше C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкільними групами. Термін "арилен" використовують для позначення 1,2-, 1,3- і 1,4-феніленових радикалів, і вони необов'язково заміщені C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкілом, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси і галогеном.

Переважні стерично утруднені аміни містять алкілзаміщені піперидинільні ланки і/або триазинові ланки, більш переважними є стерично утруднені аміни, в яких щонайменше одна аміногрупа заміщена і триазиновим фрагментом, і алкілзаміщеним піперидиновим фрагментом. У найбільш переважних стерично утруднених амінах, ланки, що містять аміногрупу, зв'язані за допомогою алкіленої групи, переважно, групи (-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, де n складає від 2 до 12, переважно - від 4 до 10, і найбільш переважно - від 6 до 8. Найбільш переважним стерично утрудненим аміном є Cyasorb(R) UV 3529, який містить ланки, що повторюються, формули:



Сіль амінного компонента може бути одержана шляхом взаємодії відповідним чином кислотної фосфорвмісної сполуки і основної азотвмісної органічної сполуки або гідроксиду амонію. Під відповідним чином мається на увазі будь-яка методика, яка включає контактування кислоти фосфорвмісної кислоти з основною органічною сполукою або гідроксидом амонію. Наприклад, кислотна фосфорвмісна сполука і основна азотвмісна органічна сполука або гідроксид амонію можуть бути розчинені у відповідних розчинниках, і розчини змішані з подальшим осадженням продукту реакції; змішані фосфорвмісна кислота і основна органічна сполука або гідроксид амонію без розчинника; та інші подібні методики.

Співвідношення числа кислотних груп у кислотній сполуці фосфору до числа основних атомів азоту в основній органічній сполуці або гідроксиді амонію може складати приблизно від 0,05 до 2, переважно - приблизно від 0,25 до 1,1. Композиції, які містять великий надлишок кислотних сполук фосфору, що не прореагували, можуть викликати у процесі одержання полієфіру, виробництва концентрату (якщо його виробляють) або виробництва преформи, корозію технологічного обладнання.

Оскільки використовується у винаході каталітична система може бути так легко щонайменше частково дезактивована, сполуки фосфору, такі як повні ефіри кислотних сполук фосфору, наприклад, триєфіри фосфату, що раніше вважалися менш ефективними для систем, що каталізуються сурмою, зараз можуть бути ефективно використані у розплаві полімеру і способі винаходу. Крім того, сполуки фосфору, такі як фосфорна кислота, які вважалися такими, що викликають збільшення білястості у системах, що каталізуються сурмою, можуть бути використані як дезактиватор для каталітичної системи даного винаходу без посилення явища білястості внаслідок відновлення до металу, який, у випадку системи, що каталізується сурмою, надає полієфіру сірий або чорний колір. Кількість сполуки фосфору або іншого дезактиватора каталізатора, використовуваного у цьому способі, є ефективною для зниження кількості АА, що утворюється при розплавленні частинок полімеру, які одержують за допомогою процесу у

розплавленій фазі, з частковою або повною дезактивацією каталітичної активності комбінації титанових каталізаторів або вказаних (i) атомів алюмінію і (ii) залишків атомів лужноземельного металу або атомів лужного металу, або лужної сполуки. Допустима кількість АА, що утворюється при плавленні, залежить від кінцевого застосування і, часто, від інтересів власника

5 торгової марки конкретного напою. Преформи, що використовуються для виготовлення пляшок для води, часто мають технічні вимоги з більш низькими вмістами АА, ніж преформи, що виготовляються для пляшок для газованих безалкогольних напоїв (CSD). Наприклад, максимально допустимий рівень АА у преформах для CSD може складати близько 8 частин на

10 млн., у той час як максимально допустимий рівень АА у деяких преформах для води може складати близько 3 частин на млн. Преформи, призначені для використання як для CSD, так і для води, тобто преформи подвійного призначення, часто мають технічні вимоги стосовно АА, аналогічні технічним вимогам для преформ, що використовуються тільки для води. Кількість використовуваної сполуки фосфору або іншого дезактиватора каталізатора залежить від

15 заданого значення для полієфіру, яке залежить від кінцевого використання і/або інтересів власника торгової марки напою. Наприклад, заданий рівень фосфору у ПЕТ буде вищим для води або для застосувань подвійного призначення, ніж для застосувань CSD. Оскільки останнє додавання дезактиватора каталізатора може викликати зниження величини  $It.V.$ , для досягнення заданого вмісту АА у деталі для даного застосування потрібно додавати мінімально

20 можливу кількість дезактиватора. Якщо дезактиватор здатний викликати корозію, то це є ще однією причиною для використання мінімально можливої кількості дезактиватора для досягнення заданого рівня АА у деталі для даного застосування.

У випадку, коли для прискорення поліконденсації використовують сполуку алюмінію і/або сполуку лужного металу, і/або сполуку лужноземельного металу, потрібно брати до уваги сумарну кількість алюмінію, лужних або лужноземельних металів, і будь-яких інших металевих

25 каталізаторів, присутніх у розплаві. Співвідношення молів фосфору до сумарної кількості молів алюмінію і лужноземельного металу, і/або лужного металу (P:M MR, де вважають, що M є сумою молів алюмінію, молів лужноземельних металів, якщо вони присутні, і молів лужних металів, якщо вони присутні, і де MR означає молярне співвідношення) звичайно складає

30 щонайменше 0,1:1, або щонайменше 0,3:1, або щонайменше 0,5:1, або щонайменше 0,7:1, або щонайменше 1:1, і приблизно до 5:1, або більш переважно приблизно до 3:1, або до 2:1, або до 1,8:1, або до 1,5:1. Потрібно уникати надмірно великих кількостей сполук фосфору для зведення до мінімуму зменшення величини  $It.V.$  полімеру при додаванні фосфорної сполуки до розплаву полієфіру. Крім того, у випадку каталізаторів з алюмінію і лужного металу, існує оптимальна кількість фосфору для досягнення найнижчої кількості АА, що утворюється; тому

35 надлишок сполуки фосфору, особливо якщо вона кислотна, може збільшити кількість АА, що утворюється. Переважний інтервал для P:M MR складає від 0,5 до 1,5.

Сполуки металів, відмінних від алюмінію, лужних металів і лужноземельних металів, також реагують з фосфорними сполуками. Якщо при додаванні до сполук алюмінію, лужних металів і/або лужноземельних металів, присутні інші сполуки металів, які реагують з фосфорними

40 сполуками, то тоді бажано, щоб кількість сполуки фосфору, що додається пізніше, була присутньою у надлишку від необхідної кількості для досягнення заданого P:M MR для забезпечення взаємодії сполуки або сполук фосфору з усіма присутніми реакційно-здатними металами. В іншому варіанті здійснення винаходу, композиція полієфірного полімеру містить атоми алюмінію в інтервалі від 5 частин на млн. до 100 частин на млн., або від 7 до 60 частин

45 на млн., або 8 частин на млн. до 20 частин на млн., від маси полієфірного полімеру, і молярне співвідношення всіх атомів лужноземельного металу і/або лужного металу до молів атомів алюмінію знаходиться в інтервалі від 0,5:1 до 6:1, або від 1:1 до 5:1, або від 2:1 до 4:1, співвідношення P:M змінюється в інтервалі від 0,1:1 до 3:1, або від 0,3:1 до 2:1, або від 0,5:1 до 1,5:1. Переважно, щоб композиція полієфірного полімеру містила алюміній, і щонайменше один

50 метал з літію, або натрію, або калію, або їх комбінацію. В одному варіанті здійснення, композиція містить атоми алюмінію і літію або атоми алюмінію і натрію.

У випадку титанового каталізатора поліконденсації, де дезактиватор каталізатора включає фосфорну сполуку, в іншому варіанті здійснення винаходу, дезактиватор присутній при молярному співвідношенні P:Ti (P:Ti) щонайменше 0,015:1, або щонайменше 0,7:1, або

55 щонайменше 1:1.

В іншому варіанті здійснення бажаний інтервал вмісту атомів титану складає приблизно від 2 до 20 частин на млн. від маси полієфіру, або приблизно від 4 частин на млн. до 15 частин на млн., або приблизно від 5 частин на млн. до 10 частин на млн.

Оскільки однією з переваг винаходу є легкість, з якою може бути дезактивована каталітична

60 система, потрібно дотримуватися обережності у тому, щоб не додавати сполуку фосфору або

інший дезактиватор дуже рано, оскільки це знизить швидкість поліконденсації. Додавання кінцевої кількості необхідного фосфору повинно бути закінчене тільки при практичному завершенні поліконденсації і після неї, і переважно, щоб кінцева кількість необхідної сполуки фосфору не вводилася у розплав полімеру у процесі одержання у розплавленій фазі доти, доки

5 поліконденсація практично не буде закінчена або після неї.

У варіантах здійснення, в яких сполуки фосфору додають при полімеризації у фазі розплаву, під кінцевою кількістю фосфору мають на увазі кінцеву кількість фосфору, яка потрібна у поліефірному полімері, що виходить з процесу одержання у фазі розплаву, або при одержанні у вигляді гранули. За необхідності, неповна кількість фосфорної сполуки може раніше бути

10 додана у процес одержання у фазі розплаву, наприклад, при ініціюванні поліконденсації, за умови, що частину фосфору, що представляє кінцеву кількість, додають у кінці процесу поліконденсації або після нього, але до піддавання твердненню, як це буде пояснено додатково нижче. Для максимізації швидкості поліконденсації і/або продуктивності, більшу частину, або, переважно, основну масу, або, найбільш переважно, всю сполуку фосфору додають у кінці

15 процесу одержання у фазі розплаву. Для фахівців у даній галузі є відомим, що способи, які включають переетерифікацію, можуть потребувати додавання сполуки фосфору відразу ж після переетерифікації, для того, щоб дезактивувати каталізатор переетерифікації. Якщо каталізатор переетерифікації також вводиться щонайменше як частина каталізатора у зону поліконденсації, додавання фосфору після переетерифікації не застосовують.

20 Для мінімізації зниження величини  $It.V.$  у випадку додавання великих кількостей фосфору або для додаткової мінімізації можливого зниження значення  $It.V.$ , навіть якщо додають помірні або оптимальні кількості фосфору, бажано додавати сполуку фосфору у чистому вигляді, тобто без додаткового розбавлення, наприклад, у випадку 85% фосфорної кислоти або більш концентрованої. Якщо використовують носій, то переважно, щоб носій був nereакційноздатним, тобто, не розривав полімерний ланцюг і не збільшував норму утворення АА. Відомо, що вода,

25 спирти, гліколи і низькомолекулярний ПЕТ розривають полімерний ланцюг. Як тільки стають відомими мінімальна кількість сполуки фосфору і відповідне зниження величини  $It.V.$ , можна проводити процес у фазі розплаву таким чином, щоб величина  $It.V.$ , одержана до дезактивації/стабілізації, була вища на величину очікуваного зниження  $It.V.$  так, щоб могло бути досягнуте необхідне значення  $It.V.$

Як тільки одержують необхідне значення  $It.V.$  у зоні остаточної обробки, і потім додають дезактиватор каталізатора, розплав звичайно переробляють з перетворенням розплавленого ПЕТ в аморфні тверді гранули. Звичайно, маса однієї аморфної твердої гранули складає від 0,01 до 10 грамів. Придатна величина  $It.V.$  для фази розплаву може змінюватися від 0,5 дл/г до

35 1,2 дл/г. Однак, одна перевага даного способу полягає у тому, що необов'язково може бути виключена стадія полімеризації у твердому стані. Полімеризацію у твердому стані звичайно використовують для підвищення молекулярної маси (і величини  $It.V.$ ) гранул у твердому стані, звичайно щонайменше на 0,05 одиниць, і частіше за все на величину від 0,1 до 0,5 одиниць.

Спосіб і обладнання для перетворення розплавленого полімеру, що виходить з реакторів полімеризації у розплавленій фазі, у гранули не обмежуються, і будь-яка традиційна система, що використовується для одержання гранул, є придатною при реалізації винаходу. Наприклад, потоки розплаву поліефірного полімеру піддають щонайменше поверхневому охолодженню до температури нижче температури склування полімеру з одержанням охолодженого поліефірного полімеру, з подальшим гранулюванням охолодженого поліефірного полімеру з

45 утворенням твердих аморфних гранул. Ці гранули можуть бути необов'язково кристалізовані.

Як варіант, розплавлений полімер може бути екструдований через головку і майже миттєво розрізаний на гранули до того, як поліефірний полімер охолоджують до температури нижче температури склування. Ці гранули можуть бути необов'язково кристалізовані до того, як поліефірний полімер охолоджують до температури нижче температури склування.

Потрібно зазначити, що для деяких поліефірних полімерів здійснення кристалізації і/або "полімеризації у твердому стані" може бути досить складним. Наприклад, ПЕТ, що включає співполімеризований циклогександиметанол (CHDM) у кількостях 15 або більше масових процентів діольного компонента, є аморфним або має низький ступінь кристалічності (наприклад, кристалічність менше 1%, або кристалічність менше 5%, або кристалічність менше

50 10%). Тому, в одному варіанті здійснення винаходу, конкретно по відношенню до твердих частинок поліефірного полімеру, вказані частинки обмежені тими комбінаціями матеріалів, що співполімеризуються (наприклад, дикарбонових кислот і діолів), які можуть бути певною мірою легко кристалізовані, звичайно зі ступенем кристалічності щонайменше 10%, або щонайменше 20%.

У переважному варіанті здійснення, спосіб, що пропонується, істотно відрізняється від попередніх способів тим, що він дозволяє одержувати продукт з досить високою характеристичною в'язкістю безпосередньо у фазі розплаву, без необхідності якої-небудь подальшої полімеризації у твердому стані, що звичайно називають "твердим станом". Відмова від твердого стану може також сприяти здійсненню безпосереднього формування з розплаву. Ці переваги досягаються у результаті використання щонайменше одного каталізатора поліконденсації у поєднанні з дезактиватором каталізатора, таким як фосфорна кислота, амініні солі фосфорвмісних кислот, які додають у кінці стадії поліконденсації. Несподівано було виявлено, що даний спосіб дозволяє зменшити час поліконденсації, створити продукт з придатною характеристичною в'язкістю без використання твердого стану, і одержати твердий продукт, що характеризується зниженим вмістом залишкового ацетальдегіду у твердих частинках полієфіру, зниженим утворенням ацетальдегіду при плавленні і відносно високою концентрацією кінцевих вінільних груп.

Переважно, щоб тверді частинки, одержані способом у фазі розплаву, мали норму утворення ацетальдегіду, виміряну у видавлюючому пластометрі при 295°C протягом 5 хвилин, 20 частин на млн. або менше, або 18 частин на млн. або менше, або 16 частин на млн. або менше, або 13 частин на млн. або менше, або 11 частин на млн. або менше, або 10 частин на млн. або менше, або 8 частин на млн. або менше. Спосіб винаходу для одержання формованих виробів не потребує розплавлення частинок при 295°C протягом 5 хвилин. У випадку вимірювання норми утворення ацетальдегіду у преформах, досить використовувати описаний вище метод стандарту ASTM # F2013-00 без додаткового плавлення преформ, оскільки при виготовленні преформи гранули розплавляють в екструдері перед пресуванням литтям. Коли частинки полієфіру подають в екструдер, який є частиною установки для пресування литтям, преформи з масою 20 унцій, виготовлені з твердих частинок полієфіру винаходу, мають концентрацію AA 10 частин на млн. або менше, 8 частин на млн. або менше, 6 частин на млн. або менше, або 5 частин на млн. або менше, або 4 частини на млн. або менше, при будь-яких умовах одержання, але при визначенні вмісту AA, що утворюється, вміст визначають при температурі циліндра приблизно 285°C і часі перебування розплаву близько 2 хвилин.

Переважно, щоб тверді частинки, одержані способом у фазі розплаву, мали концентрацію кінцевих вінільних груп 0,8 мікроекв./г або більше, або 1,0 мікроекв./г або більше, або 2,0 мікроекв./г або більше, або 3,0 мікроекв./г або більше, або 5 мікроекв./г або більше.

Частинки винаходу безпосередньо або опосередковано упаковують у вигляді вантажу у контейнери для перевезень, які потім відвантажуються замовникам або дистриб'юторам. Переважно, щоб кристалізовані частинки піддавали будь-якому описаному тут варіанту здійснення способу без полімеризації частинок у твердому стані у будь-який момент до пакування частинок у контейнери для перевезень. Частинки можуть бути піддані численним додатковим технологічним стадіям у період між будь-якими вказаними стадіями, за винятком полімеризації у твердому стані.

Контейнерами для перевезень є контейнери, які використовуються для перевезень по землі, воді або повітрю. Приклади включають залізничні вагони, контейнери на автомобільних напівпричепках, ящики Gaylord, трюми суден або будь-який інший контейнер, який використовують для транспортування готових частинок полієфіру до замовника. Замовниками звичайно є фірми з переробки, які перетворюють частинки у преформи або інші формовані вироби.

Контейнери для перевезення містять масу частинок полієфірного полімеру. Маса займає об'єм щонайменше 3 м<sup>3</sup>. У переважних варіантах здійснення маса у контейнері для перевезення займає об'єм щонайменше 5 м<sup>3</sup>, або щонайменше 10 м<sup>3</sup>. Звичайно, маса однієї готової частинки полієфірного полімеру складає від 0,01 до 10 грамів.

В одному варіанті здійснення пропонуються готові частинки полієфірного полімеру, які мають середню величину  $It.V.$  щонайменше 0,68 дл/г або 0,70 дл/г, або 0,72 дл/г, або 0,74 дл/г, або 0,76 дл/г, або 0,80 дл/г, одержані полімеризацією у фазі розплаву, і які мають концентрацію залишкового ацетальдегіду 10 частин на млн. або менше, або 5 частин на млн. або менше; де вказані частинки включають вміст алюмінію у кількості щонайменше 3 частини на млн., або щонайменше 5 частин на млн., або щонайменше 8 частин на млн., або щонайменше 11 частин на млн., або щонайменше 15 частин на млн., від маси полімерів. Переважно, щоб частинки полієфіру у контейнері для перевезення також мали концентрацію кінцевих вінільних груп щонайменше 0,8 мікроекв./г або більше, або 1,0 мікроекв./г або більше, або 2,0 мікроекв./г або більше, або 3,0 мікроекв./г або більше, або 5 мікроекв./г або більше. Переважно, щоб частинки полієфіру у контейнері для перевезення також мали ступінь кристалічності щонайменше 20%, переважно щонайменше 30%; і частинки також мали відмінний від нуля вміст лужноземельного

металу або лужного металу, нарівні з відмінним від нуля вмістом фосфору. Більш переважно, щоб кількість АА, що утворюється у таких частинках, складала менше, ніж 20 частин на млн., або менше, ніж 18 частин на млн., або менше, ніж 16 частин на млн., або менше, ніж 14 частин на млн., або менше, ніж 12 частин на млн., або менше, ніж 10 частин на млн., і частинки мали величину  $L^*$  яскравості щонайменше 55, або щонайменше 60, або щонайменше 65 щонайменше 70, або щонайменше 73, або щонайменше 76, і не містили уловлювачів АА. Бажано, щоб частинки знаходилися у контейнері для перевезення. Найбільш переважно, щоб частинки не одержували полімеризацією у твердому стані. Під "готовими" частинками мають на увазі частинки, які були піддані виробником частинок всім технологічним умовам, необхідним для виробництва частинки, готової для завантаження у бункери сушарки, з'єднаної з машиною для лиття, або безпосередньо у машину для лиття, що використовується для перетворення частинок у вироби, без яких-небудь додаткових стадій обробки, здійснюваних виробником частинок.

Формовані вироби можуть бути сформовані з продуктів, одержаних у фазі розплаву, будь-якими відомими фахівцям традиційними методами. Наприклад, продукти, одержані у фазі розплаву, необов'язково, полімеризовані у твердому стані, які кристалізують до ступеню кристалізації щонайменше 10%, подають в установку для екструзії розплаву і пресування литтям розплаву у форми, такі як преформи, придатні для орієнтованого формування роздуванням у контейнери для напоїв або їжі, або в установку для пресування литтям, або в установку для тільки лише екструзії в інші форми, такі як лист. Придатними способами для формування продуктів є відомі способи, і вони включають екструзію, пневмоформування з екструзією, лиття з розплаву, пресування литтям, пресування з розплаву, орієнтоване формування роздуванням (SBM), гаряче формування та інші подібні способи.

Приклади різновидів формованих виробів, які можуть бути сформовані з продуктів у фазі розплаву, і композиції поліефірного полімеру винаходу включають лист; плівку; упаковку і контейнери, такі як преформи, пляшки, банки і лотки; стрижні; труби; кришки; і нитки, і волокна. Пляшки для напоїв, виготовлені з поліетилентерефталату, придатні для розливання в них води або газованих напоїв, і термоусаджувальні пляшки для напоїв, придатні для розливання в них напоїв, які розливають гарячими у пляшки, є прикладами типів пляшок, які виготовляють з кристалізованих частинок винаходу. Прикладами лотків є подвійні термостійкі лотки і лотки з кристалізованого поліефіру (CPET). В іншому варіанті здійснення, переважно, щоб формований виріб не містив органічного поглинача ацетальдегіду. Переважно, щоб інгредієнти, які додаються до твердих частинок поліефіру на стадії формування з розплаву, не містили органічних поглиначів ацетальдегіду.

Як описано вище, дезактиватори каталізатора додають у кінці процесу поліконденсації або після нього, але перед піддаванням твердненню. Можна також додавати невелику кількість дезактиватора раніше у процесі одержання у фазі розплаву, у той час як основну масу дезактиватора додавати у кінці процесу одержання у фазі розплаву. На додаток до варіанту здійснення, де для одержання поліефірного полімеру додають всю кількість дезактиватора під час процесу у фазі розплаву, в іншому варіанті здійснення частину сумарної кількості дезактиватора додають до поліефірного полімеру щонайменше на двох стадіях, один раз під час процесу у фазі розплаву для одержання поліефірного полімеру, і ще раз у будь-який момент після того, як поліефірний полімер піддають твердненню, і перед тим, як виріб формують з поліефірного полімеру, наприклад, під час формування з розплаву поліефірного полімеру з виготовленням виробу, що для виготовлення виробу звичайно здійснюють в екструдері або установці для пресування литтям. У ще одному додатковому варіанті здійснення всю кількість дезактиватора додають після піддавання твердненню і перед виготовленням виробу.

Часткове або повне додавання сполуки фосфору після піддавання твердненню з процесу одержання у фазі розплаву може бути здійснене або шляхом змішування у розплаві дезактиватора каталізатора з частинками поліефірного полімеру з утворенням твердого концентрату частинок поліефірного полімеру, що містить дисперговану випадковим чином сполуку (сполуки) дезактиватора каталізатора, після чого концентрат направляють у зону формування з розплаву для виготовлення виробу разом з потоком, що подається, частинок поліефіру; або потік сполук дезактиватора каталізатора може бути доданий безпосередньо у вигляді потоку сполук у чистому вигляді, або у вигляді пульпи або дисперсії, приготованої за допомогою рідкого носія, разом з потоком частинок поліефірного полімеру у зону формування з розплаву для виготовлення виробів. Отже, пропонується варіант здійснення, в якому одержують кристалічні поліефірні полімери способом у фазі розплаву без додавання у кінці дезактиватора каталізатора з подальшим змішуванням дезактиватора каталізатора з поліефірним полімером

шляхом екструзії зі змішуванням або у частині екструдера процесу пресування литтям, який використовують для змішування у розплаві твердих, рідких або розплавлених інгредієнтів, у потік поліефірного полімеру в екструдері, або який використовують для виготовлення формованого виробу шляхом екструзії у процесі пресування литтям, або змішуванням у будь-якому іншому змішувальному пристрої.

У даному варіанті здійснення змішувальний пристрій, в який вводять дезактиватор каталізатора, може бути частиною процесу пресування литтям, або він може бути окремою стадією перед пресуванням литтям. Дезактиватор каталізатора може бути введений у чистому вигляді, у рідкому носії або у вигляді концентрату полімеру. Введення у чистому вигляді або у рідкому носії є більш переважним, оскільки взаємодія дезактиватора каталізатора з каталізатором у полімерному носії може знижувати ефективність. Якщо дезактиватор каталізатора є рідиною і його додають у чистому вигляді або у рідкому носії, то для покриття гранул рідкою домішкою до введення в екструдер міг би бути використаний змішувач при кімнатних умовах. Якщо використовують варіант концентрату полімеру, то гранули концентрату могли б бути змішані сухим способом при кімнатних умовах з одержаними виключно у фазі розплаву гранулами з одержанням суміші типу "сіль і перець". Аналогічні коментарі і підходи можуть також бути застосовані до змішування у розплаві дезактиватора каталізатора з гранулами у твердому стані.

Даний варіант здійснення є особливо придатним у випадку, якщо гранули полімеризовані у твердому стані. Введення дезактиватора каталізатора у фазу розплаву може у деяких випадках знижувати швидкість полімеризації у твердому стані. Якщо потрібно полімеризувати поліефірні гранули у твердому стані, то переважно додавати дезактиватор каталізатора після того, як гранули були піддані процесу полімеризації у твердому стані.

Даний винахід може бути додатково проілюстрований за допомогою додаткових прикладів варіантів його здійснення, хоча потрібно мати на увазі, що ці приклади наводяться тільки з метою ілюстрації, і їх не треба розглядати як обмеження об'єму винаходу.

#### ПРИКЛАДИ

Олігомер ПЕТ, що використовується як вихідний матеріал у порівняльному прикладі 1 і прикладі 1, має ступінь конверсії приблизно від 94 до 96,5%, що визначається за допомогою ЯМР. Концентрація ізофталевої кислоти складає приблизно від 2,0 до 2,2 мол. %. Концентрація діетиленгліколю складає приблизно від 4,6 до 4,8 мол. %.

Величина зазору між мішалкою і колбою може впливати на необхідний час остаточної обробки під час експериментів з обмеженим крутним моментом. Лопатеву мішалку вибирають таким чином, щоб вона мала звичайний зазор з використовуваною колбою. Перед експериментом у колбу вміщують зубну пасту і потім колбу обладнують лопатевою мішалкою, полімерною кришкою, тefлоновою трубою з відігнутими краями і шлангом. Колбу перевертають вверх дном, а мішалку піднімають і обертають рукою. Вимірюють чисті області по обох сторонах від центра. Ширина чистих областей повинна сумарно складати від 1,7 до 2,7 см. Перед використанням колбу обполіскують водою і ацетоном.

При проведенні поліконденсації зважують подрібнений олігомер (103 г) в одnogорлій круглодонній колбі ємністю 0,5 літра, вибраній у попередньому абзаці. У колбу додають розчин або суміш каталізатора. Колбу обладнують лопатевою мішалкою з нержавіючої сталі марки 316 L, вибраною у попередньому абзаці, і кришкою зі склополімеру, обладнаною тefлоновою трубою з відігнутими краями і шлангом. Після з'єднання полімерної кришки з бічним привідним пристроєм і шлангом для продування, проводять два продування азотом при тиску 0,5 тор.

Виготовлені у лабораторії полімерні диски охолоджують ззовні (там, де полімер торкається колби) і всередині (там, де полімер торкається стрижня мішалки; найглибша частина диска знаходиться у центрі, де розташований стрижень мішалки). При охолодженні виготовлених у лабораторії полімерних дисків може відбуватися утворення деякої кількості АА. В умовах промислового виробництва, розплавлені нитки або розплавлені кульки, які перетворюють у частинки або гранули, є значно більш тонкими, і охолоджуються значно швидше або інтенсивно різко охолоджуються, ніж відносно великі диски. Процент зниження вільного вмісту АА все ще представляє інтерес як відносний критерій порівняння, оскільки всі зразки у прикладі мають приблизно однаковий час охолодження.

#### Порівняльний приклад 1:

Олігомер і застосовувана методика описані у попередніх абзацах розділу "Приклади". Розчин Sb з концентрацією 0,94 мас.% готують з триацетату сурми в етиленгліколі.

Ізопропілат алюмінію, гідроксид літію і етиленгліколь нагрівають до 125°C у відкритій колбі, яка обладнана пристроєм для продування азотом, магнітною мішалкою і термopарою. Суміш нагрівають протягом приблизно 3,5 годин, доки не досягається температура 125°C. Заданий



вміст Al складає 0,3 мас.% і задане молярне співвідношення Li:Al складає 1, 3 або 5. Відповідно до даних аналізу ICP-OES, суміш з молярним співвідношенням Li:Al, що дорівнює 1, містить 0,33 мас.% Al і 0,084 мас.% Li. Відповідно до даних аналізу ICP-OES, суміш з молярним співвідношенням Li:Al, що дорівнює 3, має 0,33 мас.% Al і 0,28 мас.% Li. Відповідно до даних аналізу ICP-OES, суміш з молярним співвідношенням Li:Al, що дорівнює 5, яку нагрівають протягом приблизно 3 годин, містить 0,38 мас.% Al і 0,45 мас.% Li.

Реактор полімеризації працює під контролем автоматизованої системи CAMILE™, запрограмованої для виконання наведеного нижче плану експерименту. Для контролю Sb, температури стадій 5-12 складають 280°C. Для експериментів, температура, наведена у таблиці 8, є однією з температур, що використовуються у плані експерименту для стадій 5-12. Заданий вміст алюмінію складає 10 або 25, або 40 частин на млн. Задане молярне співвідношення Li:Al складає 1, 3 або 5.

Стадія	Час (хв.)	Темп. (°C)	Вакуум (тор)	Перемішування (об./хв.)
1	0,1	265	730	0
2	10	265	730	150*
3	2	265	330*	300*
4	1	265	330	300
5	50	285*	30*	300
6	2	285	30	300
7	1	285	30	200*
8	20	285	30	200
9	2	285	4*	200
10	60	285	4	200
11	2	285	0,5*	30*
12	500#	285	0,5	30

\* = лінійна зміна; # = завершення крутного моменту

Систему перемішування автоматично калібрують за крутним моментом між стадіями 4 і 5. Стадію остаточної обробки (# 12) переривають, коли крутний момент мішалки відповідає заданим значенням або перевищує їх у трьох окремих випадках. У жодному з експериментів прикладу не додають сполуку фосфору.

Таблиця 1

Зразок	Темп. (°C)	Час остаточної обробки (хв.)	Серед. ICP Al (частин на млн.)	Серед. ICP Li (частин на млн.)	Серед. ICP Li:Al MR (молярне співвіднош.)	IhV (дл/г)	ItV (дл/г)
184	275	278,24	11,8	2,65	0,87	0,847	0,899
185	285	182,83	11,7	2,65	0,88	0,88	0,936
196	285	170,02	11,35	2,55	0,87	0,882	0,939
199*	275	167,72	37,1	9,9	1,04	0,897	0,956
5	285	73,02	39,25	9,8	0,97	0,879	0,935

\*Дані ICP, що реєструються, для зразка 199 є єдиним вимірюванням.

Зразок	Серед. ICP Al (частин на млн.)	Серед. ICP Li:Al MR (молярне спів- відношення)	VEG (мікро- екв./г)	Утворення AA 295/5 (частин на млн.)
184	11,8	0,87	1,1	18,12
185	11,7	0,88	2,3	22,11
196	11,35	0,87	2,1	21,89
199	37,1	1,04	0,2	26,14
5	39,25	0,97	0,2	25,04

За відсутності дезактиватора каталізатора, відносно низькі вмісти Al у поєднанні з відносно низькими молярними співвідношеннями Li:Al приводять у результаті до концентрації кінцевих вінільних груп 0,8 мікроекв./г або вище, і до утворення AA при 295°C протягом 5 хвилин (Утворення AA 295/5), яке складає менше ніж або дорівнює 22 частинам на млн. або дуже близьке до цього значення. Наприклад, дивіться зразки 184, 185 і 196 у таблиці 1, при більш високій температурі поліконденсації 285°C (зразки 185 і 196) збільшується концентрація кінцевих вінільних груп (VEG) і збільшується утворення AA; однак, концентрація кінцевих вінільних груп збільшується у більшій мірі у процентному співвідношенні, ніж утворення AA. У трьох випадках (зразки 184, 185 і 196), можна чисто теоретично передбачити, що низький вміст Al і низьке молярне співвідношення Li:Al не збільшує у достатній мірі каталітичну активність при перетворенні більшості кінцевих вінільних груп в AA; однак, для всіх випадків ця теорія не підходить. Для інших зразків без дезактиватора каталізатора (зразки 199 і 5), спостерігаються більш високі вмісти Al і Li, які повинні забезпечувати достатню каталітичну активність при перетворенні великої кількості VEG в AA; тому значення VEG складають величини нижчі, ніж 0,8 мікроекв./г, а утворення AA 295/5 складає величини вищі, ніж 22 частини на млн. Більш короткі часи остаточної обробки підтверджують підвищену каталітичну активність зразків, одержаних з більш високими вмістами Al і Li. Для полімерів, нагрітих до 275°C, зразок, одержаний з більш високими вмістами Al і Li (зразок 199), має час остаточної обробки, який приблизно на 111 хвилин коротший, ніж час зразка, одержаного з більш низькими концентраціями Al і Li (зразок 184). Для полімерів, одержаних при 285°C, зразок, одержаний з більш високими вмістами Al і Li (зразок 5), має час остаточної обробки, який приблизно на 103 хвилини у середньому коротший, ніж час остаточної обробки зразків, одержаних з більш низькими вмістами Al і Li (зразки 185 і 196).

#### Приклад 1

Олігомер і застосовувана методика описані на початку розділу "Приклади". Використовувані розчин сурми і суміші літій/алюміній описані у порівняльному прикладі 1. Заданий вміст алюмінію складає 10 або 25, або 40 частин на млн. Задане молярне співвідношення Li:Al складає 1, 3 або 5. Задане молярне співвідношення фосфору до металів (P:M MR) складає 0, 0,5 або 1, де молі металів у знаменнику складають суму молів Li і молів Al.

Коли у таблиці 2 величина P:M MR не дорівнює нулю, на стадії 14 наступного плану експерименту полімеризації додають 85% фосфорну кислоту. В залежності від заданого вмісту фосфору, для більш високих заданих значень додають 85% фосфорну кислоту без розбавлення, або для більш низьких заданих значень - у вигляді розчину 85% фосфорної кислоти і підданої ультратонкій фільтрації води у співвідношенні 50:50 або 1:1. Виключенням є зразок 12, де використовують розчин фосфорна кислота (85%):піддана ультратонкій фільтрації вода 75:25.

Реактор полімеризації працює під контролем автоматизованої системи CAMILE™, запрограмованої для виконання наступного плану експериментів. Температура, наведена у таблиці 2, є температурою, що використовується на стадіях 5-16 плану експерименту. Часи остаточної обробки, що використовуються на стадії 12, базуються на часах остаточної обробки, визначених таким же чином, як і часи остаточної обробки, наведені у порівняльному прикладі 1.

Стадія	Час (хв.)	Темп. (°C)	Вакуум (тор)	Перемішування (об./хв.)
1	0,1	265	730	0
2	10	265	730	150*
3	2	265	330*	300*
4	1	265	330	300
5	50	285*	30*	300
6	2	285	30	300
7	1	285	30	200*
8	20	285	30	200
9	2	285	4*	200
10	60	285	4	200
11	2	285	0,5*	30*
12	Змінний	285	0,5	30
13	3	285	650*	30
14	2	285	650	30
15	1	285	0,5*	45*
16	5	285	0,5	45

\* = швидка лінійна зміна

5. Перемішуючу систему автоматично калібрують за крутним моментом між стадіями 4 і 5. Калібрування за крутним моментом означає, що визначають вихідний крутний момент, тобто крутний момент перед тим, як полімер починає значно нарощувати молекулярну масу, і віднімають його від крутного моменту, що вимірюється, у міру того як збільшується молекулярна маса полімеру.

Таблиця 2

Зразок	Li:Al молярне спів- відношення	Темп. (°C)	P:M молярне спів- відношення	Час остаточної обробки (хв.)	ICP Al (ч/млн)	ICP Li (ч/млн)	ICP Li:Al MR молярне спів- відношення	ICP P (ч/млн)	ICP P:M MR молярне спів- відношення
21	1	275	0	274	9,2	2,4	1,01	0	0,0
71	1	275	1	274	10,6	2,5	0,92	21,1	0,9
10	1	265	0	174	9,6	2,5	1,01	3,4	0,2
39	1	285	1	174	10,8	2,5	0,9	12,9	0,5
49	3	280	0,5	182	9	8	3,46	26,7	0,6
50	5	275	0	189	10,9	11,4	4,07	2	0,0
72	5	275	1	189	13,4	11,9	3,45	55,4	0,8
25	5	285	0	90	11,4	11,1	3,78	1,9	0,0
67	5	285	1	90	9,5	11,1	4,54	62,4	1,0
66	1	280	0,5	143	26,3	6	0,89	29,8	0,5
26	3	280	0	114	21,2	17,2	3,15	1,8	0,0
1	3	280	0,5	114	23,2	19,3	3,23	50,2	0,4
2	3	280	0,5	114	24,6	19,6	3,1	61,6	0,5
3	3	280	0,5	114	24,8	19,5	3,06	59,5	0,5
27	3	280	0,5	114	24,7	18,5	2,91	46,3	0,4
28	3	280	0,5	114	22	17,7	3,13	44,7	0,4
29	3	280	0,5	114	22,8	18,3	3,12	55,3	0,5
57	3	280	0,5	114	23	18,3	3,09	43,7	0,4
58	3	280	0,5	114	22,8	18,9	3,22	51,3	0,5
59	3	280	0,5	114	24,5	18,5	2,94	54,4	0,5
73	3	285	0,5	64	24	18,6	3,01	47,6	0,4
69	5	280	0,5	84	25	28,4	4,42	85,4	0,5
20	1	275	0	163	36,7	9,2	0,97	0	0,0
48	1	285	0	63	37,6	9,7	1	2	0,0
47	1	285	1	63	40,4	9,95	0,96	123,4	1,3
76	1	285	1	63	37,8	9,9	1,02	99,4	1,1
51	5	275	0	129	35,3	44,8	4,93	2	0,0
56	5	285	0	29	37,7	45,7	4,71	2	0,0
77	5	285	1	29	36,8	42,85	4,53	299,4	1,3

Продовження табл.2

Зразок	Li:Al молярне спів- відношення	Темп. (°C)	P:M молярне спів- відношення	Час остаточної обробки (хв.)	ICP Al (ч/млн)	ICP Li (ч/млн)	ICP Li:Al MR молярне спів- відношення	ICP P (ч/млн)	ICP P:M MR молярне спів- відношення
6		280		100					
7		260		100					
8		280		100					
31		260		100					
32		280		100					
33		280		100					
60		280		100					
61		280		100					
64		280		100					

Зразок	ICP Al (ч/млн)	ICP Li (ч/млн)	ICP P (ч/млн)	Темп. (°C)	XRF Sb (ч/млн)	XRF P (ч/млн)	IhV (дл/г)	ItV (дл/г)
21	9,2	2,4	0	275			0,784	0,828
71	10,6	2,5	21,1	275			0,775	0,818
10	9,6	2,5	3,4	285			0,86	0,914
39	10,8	2,5	12,9	265			0,823	0,872
49	9	8	26,7	280			0,895	0,953,
50	10,9	11,4	2	275			0,876	0,932
72	13,4	11,9	55,4	275			0,781	0,825
25	11,4	11,1	1,9	285			0,87	0,925
67	9,5	11,1	62,4	285			0,775	0,818
66	26,3	6	29,8	280			0,843	0,894
26	21,2	17,2	1,8	280			0,889	0,947
1	23,2	19,3	50,2	280			0,869	0,924
2	24,6	19,6	61,6	280			0,824	0,873
3	24,8	19,5	59,5	280			0,83	0,88
27	24,7	18,5	46,3	280			0,813	0,861
28	22	17,7	44,7	280			0,813	0,861
29	22,8	18,3	55,3	280			0,82	0,868
57	23	18,3	43,7	280			0,812	0,859
58	22,8	18,9	51,3	280			0,841	0,892
59	24,5	18,5	54,4	280			0,818	0,866
73	24	18,6	47,6	285			0,822	0,871
69	25	28,4	85,4	280			0,773	0,816
20	36,7	9,2	0	275			0,855	0,908
48	37,6	9,7	2	285			0,835	0,885
47	40,4	9,95	123,4	285			0,714	0,75
76	37,8	9,9	99,4	285			0,723	0,76
51	35,3	44,8	2	275			0,89	0,948
56	37,7	45,7	2	285			0,804	0,85
77	36,8	42,85	299,4	285			0,658	0,688
6				280	238,6	74,5	0,728	0,766
7				280	242,1	72,1	0,746	0,786
8				280	226,4	65,8	0,763	0,804
31				280	229,8	92,8	0,708	0,743
32				280	238	57,2	0,769	0,811
33				280	234,9	65,3	0,764	0,806
60				280	241,8	110,4	0,758	0,799
61				280	245,9	119,2	0,792	0,837
64				260	245,3	104,2	0,776	0,819

Зразок	ICP Al (ч/млн)	Li:Al Молярне співвідношення	ICP Li (ч/млн)	Темп. (°C)	P:M Молярне співвідношення	ICP P (ч/млн)	% Кристалічності
21	9,2	1	2,4	275	0	0	39,6
71	10,6	1	2,5	275	1	21,1	37,1
10	9,6	1	2,5	285	0	3,4	34,4
39	10,8	1	2,5	285	1	12,9	34,8
49	9	3	8	280	0,5	26,7	34,3
50	10,9	5	11,4	275	0	2	32,7
72	13,4	5	11,9	275	1	55,4	33,9
25	11,4	5	11,1	285	0	1,9	39,3
67	9,5	5	11,1	285	1	62,4	38,9
66	26,3	1	6	280	0,5	29,8	36,5
26	21,2	3	17,2	280	0	1,8	50,4
1	23,2	3	19,3	280	0,5	50,2	38
2	24,6	3	19,6	280	0,5	61,6	35,2
3	24,8	3	19,5	280	0,5	59,5	35,1
27	24,7	3	18,5	280	0,5	46,3	40,4
28	22	3	17,7	280	0,5	44,7	41,9
29	22,8	3	18,3	280	0,5	55,3	32,6
57	23	3	18,3	280	0,5	43,7	30,9
58	22,8	3	18,9	280	0,5	51,3	41,9
59	24,5	3	18,5	280	0,5	54,4	40,3
73	24	3	18,6	285	0,5	47,6	36,3
69	25	5	28,4	280	0,5	85,4	37,1
20	36,7	1	9,2	275	0	0	30,8
48	37,6	1	9,7	285	0	2	36,4
47	40,4	1	9,95	285	1	123,4	39,4
76	37,8	1	9,9	285	1	99,4	49,2
51	35,3	5	44,8	275	0	2	38,8
56	37,7	5	45,7	285	0	2	39,2
77	36,8	5	42,85	285	1	299,4	36,8
6				280			40,4
7				280			38,3
8				280			39,6
31				280			37,3
32				280			38,2
33				280			37,3
60				280			39,6
61				280			41,3
64				280			37,2

Зразок	ICP Al (ч/млн)	ICP Li (ч/млн)	ICP P (ч/млн)	Темп. (°C)	Залишковий AA (ч/млн)	Утворення AA 295/5 (ч/млн)	Утворення AA 295/10 (ч/млн)	VEG (мкекв./г)
21	9,2	2,4	0	275	21,0	18,5	15,4	0,5
71	10,6	2,5	21,1	275	11,8	9,4	7,3	1,4
10	9,6	2,5	3,4	285	37,7	22,7	22,9	1,4
39	10,8	2,5	12,9	285	18,1	12,7	10,5	2,9
49	9	8	26,7	280	17,6	8,7	6,0	0,7
50	10,9	11,4	2	275	25,6	22,1	16,9	0,2
72	13,4	11,9	55,4	275	11,0	10,0	6,6	0,7
25	11,4	11,1	1,9	285	38,0	22,9	20,0	0,3
67	9,5	11,1	62,4	285	21,8	12,7	9,8	1,4
66	26,3	6	29,8	280	17,0	9,5	6,0	1,4
26	21,2	17,2	1,8	280	35,9	25,6	17,5	0,2
1	23,2	19,3	50,2	260	4,9	9,8	6,7	0,6
2	24,6	19,6	61,6	280	4,1	8,1	6,1	0,9
3	24,8	19,5	59,5	280	4,1	9,7	5,7	0,9
27	24,7	18,5	46,3	280	12,8	9,7	7,2	0,4
26	22	17,7	44,7	280	15,1	9,3	7,4	0,4
29	22,8	18,3	55,3	280	16,5	9,0	9,6	0,4
57	23	18,3	43,7	280	15,4	10,5	8,2	0,4
58	22,8	18,9	51,3	280	16,6	8,7	5,8	0,8
59	24,5	18,5	54,4	280	12,8	8,5	7,9	0,9
73	24	18,6	47,6	285	22,9	10,3	7,3	1
69	25	28,4	85,4	280	21,7	9,4	6,2	0,7
20	36,7	9,2	0	275	24,0	23,0	18,9	0,2
48	37,6	9,7	2	285	44,7	27,6	21,0	0,2
47	40,4	9,95	123,4	285	35,5	21,7	20,6	0,8
76	37,8	9,9	99,4	285	30,7	17,5	15,8	1,1
51	35,3	44,8	2	275	26,2	34,2	22,6	0,2
56	37,7	45,7	2	285	65,4	41,0	25,7	0,2
77	36,8	42,85	299,4	285	41,6	18,6	13,8	1,4
6				280	22,9	31,7		0,9
7				280	30,1	33,4	25,0	1
8				280	29,4	33,3	23,6	1,1
31				280	28,2	28,2	20,8	1,2
32				280	34,2	34,1	26,9	0,7
33				280	36,6	34,9	18,2	0,5
60				280	25,6	31,0	22,5	1,2
61				280	33,6	33,7	15,9	1
64				280	31,3	34,4	22,2	1

Зразок	Залишковий AA (ч/млн)	Утворення AA 295/5 (ч/млн)	Утворення AA 295/10 (ч/млн)
CB-12	0,8	17,6	14,7
CB-12	0,7	16,9	14,7
CB-12	0,7	16,0	14,2
CB-12	0,9	18,2	19,3
CB-12	0,8	16,5	14,2
CB-12			14,8
CB-12			14,7
CB-12	0,8	17,3	14,9
CB-12		18,8	16,0

При випробуванні на утворення АА на експериментальних зразках, використовують поліефір, що випускається у промисловості фірмою Eastman Chemical Company під торговою маркою CB-12.

У випадку зразків 21, 10, 50, 25, 26, 20, 48, 51 і 56 не додавали у кінці дезактиватор. Низькі концентрації кінцевих вінільних груп (0,2-0,3 мікроекв./г) спостерігалися для всіх зразків, за винятком зразків 21 і 10. Відсутність дезактиватора означає, що каталізатор є активним як при поліконденсації, так і при перетворенні кінцевих вінільних груп (VEG) в ацетальдегід (АА). Низькі концентрації VEG у цій ситуації вказують, що каталізатор перетворив більшість VEG в АА. Не посилаючись на ту або іншу теорію, проте, можна зазначити, що при порівнянних умовах зі зростанням температури поліконденсації утворюється більше число VEG, здатних перетворюватися в АА. Знову ж, без конкретних теоретичних пояснень, можна прийти до висновку, що більша кількість каталізатора у вигляді більш високих вмістів алюмінію і більш високих молярних співвідношень (MR) Li:Al збільшує ступінь перетворення VEG в АА. Зразок 56 має заданий вміст Al 40 частин на млн. і Li:Al MR дорівнює 5, і температуру поліконденсації 285°C; тому, очікується, що утворення АА після формування з розплаву при 295°C протягом 5 хвилин у видавлюючому пластометрі буде найвищим з тих, що спостерігаються для полімерів, які каталізуються за допомогою Li/Al. Зразок 51 має заданий вміст Al 40 частин на млн. і Li:Al MR дорівнює 5, і температуру поліконденсації 275°C; тому, очікується, що утворення АА буде другим за величиною з найвищих значень з тих, що спостерігаються для полімерів, які каталізуються за допомогою Li/Al. Наступна величина з найвищих значень АА спостерігається для зразка 48, коли температура поліконденсації складає 285°C і заданий вміст Al залишається на рівні 40 частин на млн., але величину Li:Al MR знижують до 1 (тобто, вміст Li падає з ~45 частин на млн. до ~10 частин на млн.).

Найнижча величина утворення АА, у випадку, коли не додають дезактиватор, спостерігається для зразка 21, який знаходиться при найнижчій температурі поліконденсації (275°C), найнижчому заданому вмісті Al (10 частин на млн.), і найнижчому співвідношенні Li:Al MR (що дорівнює 1). VEG починають накопичуватися (0,5 мікроекв./г) внаслідок більш низьких вмістів каталізатора (9,2 частини на млн. Al і 2,4 частини на млн. Li, визначених методом ICP), і утворення АА падає, у міру того, як менша кількість VEG перетворюється в АА. Ймовірно, що низька каталітична активність при перетворенні VEG в АА базується на низькій швидкості поліконденсації або більш тривалому часі остаточної обробки (274 хвилини або ~4,5 години). Зразок 10 також має найнижчий заданий вміст Al (10 частин на млн.), і найнижче Li:Al MR (що дорівнює 1); однак, він має більш високу температуру поліконденсації (285°C). При більш високій температурі утворюється більша кількість VEG, і низькі вмісти каталізатора не приводять до високої конверсії в АА; тому, концентрації VEG сильно підвищуються (1,4 мікроекв./г) при тільки трохи вищому утворенні АА (22,7 частин на млн.).

Зразки 39 і 67 є прикладами ПЕТ, що каталізується літієм і алюмінієм з додаванням у кінці дезактиватора, які мають низькі норми утворення АА (< 15 частин на млн. АА на видавлюючому пластометрі фірми Ceast після 5 хвилин при 295°C) і високі концентрації кінцевих вінільних груп (> 1 мікроекв./г). Хоча висока температура поліконденсації і більш низькі завантаження каталізатора є такими ж, як і для зразка 10, концентрації VEG є навіть більш високими, ніж для зразка 39, внаслідок присутності дезактиватора, який додатково знижує активність каталізатора при перетворенні VEG в АА, і, отже, концентрація VEG зростає (2,9 мікроекв./г). Зразок 67 є таким же, як і зразок 39, з точки зору вмісту Al і температури поліконденсації; однак, значення Li:Al MR є значно більш високим. Додаткова присутність літію Li приводить до значно більш короткого часу остаточної обробки для зразка 67 у порівнянні зі зразком 39. Більш короткий час остаточної обробки приводить до більш високої продуктивності і, отже, до більшої кількості фунтів полімеру за одиницю часу.

Зразки 71 і 66 є прикладами ПЕТ, що каталізується літієм і алюмінієм з додаванням у кінці дезактиватора, які мають дуже низькі норми утворення АА (< 10 частин на млн. АА на видавлюючому пластометрі фірми Ceast після 5 хвилин при 295°C) і високі концентрації кінцевих вінільних груп (> 1 мікроекв./г). Хоча обидва зразки мають значення Li:Al MR, що дорівнює 1, зразок 66 має значно коротший час остаточної обробки, ніж зразок 71, оскільки він містить Al ~26 частин на млн. замість ~10 частин на млн., і має температуру поліконденсації 280°C замість 275°C.

Було проведено дев'ять експериментів при однакових заданих умовах: Al (~24 частин на млн.), Li:Al молярне співвідношення 3 (~19 частин на млн. Li), температура поліконденсації 280°C, і молярне співвідношення фосфору до металів (Li + Al) 0,5. Всі дев'ять експериментів характеризувалися дуже низькою кількістю АА, що утворюється (від 8,1 до 10,5 частин на млн.), після переробки у видавлюючому пластометрі при 295°C протягом 5 хвилин. Чотири з цих

експериментів також характеризувалися вмістом кінцевих вінільних груп (VEG) у кількості 0,8 мікроекв./г або вище: зразки 2, 3, 58 і 59. Один експеримент (зразок 1) характеризувався величиною VEG 0,6 мікроекв./г. При стандартному відхиленні випробування на вміст VEG, що складає 0,11 мікроекв./г при рівні 0,76 мікроекв./г, 95% довірчий інтервал для одиничного випробування складає  $0,8 \pm 0,22$  мікроекв./г або від 0,58 до 1,02 мікроекв./г. При варіабельності випробування, зразок 1 може мати концентрацію VEG 0,8 мікроекв./г. Зразки 27, 28, 29 і 57 мають величину VEG 0,4 мікроекв./г. Існує також деяка варіабельність при приготуванні зразка. Ці низькі величини VEG можна пояснити комбінацією варіабельностей при приготуванні зразка і при випробуванні VEG.

Зразки 49, 72 і 69 є ілюстраціями ПЕТ, що каталізується літієм і алюмінієм з дезактиватором, що додається у кінці, які мають дуже низькі рівні утворення АА (10 частин на млн. АА або менше на видавлюючому пластометрі фірми Ceast після 5 хв. при 295°C) і концентрацію 0,7 мікроекв./г кінцевих вінільних груп. При варіабельності випробування, ці зразки можуть мати величину VEG 0,8 мікроекв./г або більше.

Зразок 77 є ілюстрацією ПЕТ, що каталізується літієм і алюмінієм з дезактиватором, що додається у кінці, що має помірний рівень утворення АА (> 15 частин на млн. і <22 частин на млн. АА на видавлюючому пластометрі фірми Ceast після 5 хв. при 295°C) і більш високі концентрації кінцевих вінільних груп (>1,0 мікроекв./г). Одержаний з такими ж заданими вмістами каталізатора і при таких же умовах ПЕТ без дезактиватора (зразок 56) мав високе значення утворення АА (41 частин на млн.) і низьку величину VEG (0,2 мікроекв./г). Додавання у кінці дезактиватора знижувало утворення АА приблизно на 55% і підвищувало число VEG у 7 разів.

Для конкретних випробовуваних зразків ПЕТ, існує оптимальна величина Р:М MR. У лабораторії, де ці зразки одержували, оптимум для Р:М MR складав приблизно від 0,5 до 0,8, з областю постійних значень, що знаходиться звичайно приблизно від 0,6 до 0,7. Оскільки для зразка 77 використовували величину Р:М MR, що дорівнює 1, норма утворення АА могла знижуватися додатково, якщо використовували величину Р:М MR близьку до оптимального рівня. Оптимальна величина Р:М MR також може залежати, крім іншого, від методу додавання дезактиватора каталізатора. Підхід, що полягає у додаванні дезактиватора у вигляді тонкого струменя, що приводить до одержання концентрату *in situ*, може мати більш високу оптимальну величину Р:М MR, ніж підхід, що використовується тут, який полягає у безпосередньому додаванні.

#### Порівняльний приклад 2

Для поліконденсації використовували зразок олігомеру ПЕТ, одержаного з терефталевої кислоти і етиленгліколю, і який також містить близько 1,5 мольних процента 1,4-циклогександиметанолу (приблизно 35% цис/65% транс). Олігомер також містить близько 1,2 масових процента діетиленгліколю, який утворювався у процесі етерифікації. Цей олігомер має близько 95% конверсію кислотних груп, що визначається за допомогою ЯМР і титруванням кислотних груп, величину  $M_n$  близько 766 г/моль, і  $M_w$  1478 г/моль.

Перед проведенням поліконденсації, вихідний олігомер (103 г) зважують в одnogорлій круглодонній колбі ємністю 0,5 літра. Використовуваним каталізатором є тетрабутилат титану, і його додають у колбу. До колби приєднують лопатеву мішалку з нержавіючої сталі 316 L і кришку зі склополімеру. Після приєднання полімерної кришки до бічного привідного пристрою і продувального шлангу, проводять два продування азотом. Реактор полімеризації працює під контролем автоматизованої системи CAMILE™, запрограмованої для виконання наступного плану експерименту.



Стадія	Час (хв.)	Температура °C	Вакуум (тор)	Швидкість перемішування (об./хв.)	Потужність (кг•см)	Контрольні точки
1	0,1	270	730	0		
2	10	270	730	150*		
3	2	270	140*	300*		
4	1	270	140	300		Калібрування
5	10	270	25*	300		
6	10	270	25	300		
7	1	270	140*	300		
8	2	270	140	300		Каталізатор (P)
9	1	270	25*	300		
10	10	270	25	300		
11	2	270	2*	30*		
12	1	270	0,2*	30		Вакуум
13	500#	270	0,2	30	задана	Потужність

\* = лінійна зміна; # = завершення крутного моменту

коли температура = 300°C, змінити всі значення 270 на 300 (аналогічно для 285).

коли вакуум = 2 тор, змінити всі значення 0,2 на 2 (аналогічно для 1,1 тор).

Підіймають баню з розплавленим металом Бельмонта для того, щоб він оточував колбу з усіх сторін, і виконують план експерименту за допомогою системи CAMILE™. Температура, використовувана для даного зразка, вказана у таблиці 3. У цьому плані експерименту "лінійна зміна" визначається як лінійна зміна вакууму, температури або швидкості обертання мішалки протягом часу конкретної стадії. Систему перемішування автоматично калібрують між стадіями 4 і 5. Після закінчення стадії 6, рівень вакууму лінійно підвищують до 140 тор і потім починають 2 хвилинну стадію додавання фосфору (стадія 8). Сполуку фосфору, олігомерний триєфір фосфату, додають тільки для контролю Sb. Стадію остаточної обробки (13) закінчують тоді, коли крутний момент мішалки досягає заданого значення (заздалегідь визначеного для даної температури і для даної установки полімеризації) три рази. Час стадії остаточної обробки позначають як "Час до IV". Після закінчення плану експерименту або приготування полімеру у лабораторії, полімер охолоджують протягом приблизно 15 хвилин, дістають зі скляної колби, охолоджують протягом приблизно 10 хвилин і потім швидко вміщують у рідкий азот. Полімер кріогенно подрібнюють до розміру частинок, які проходять через сито розміром 3 мм.

Подрібнений полімер аналізують на норму утворення ацетальдегіду (утворення AA), характеристичну в'язкість і VEG. Дані представлені у таблиці 3. Середня величина утворення AA при одержанні гранул ПЕТ марки CB-12, що випробовуються одночасно, складала 25,5 частин на млн. (Жоден з них не є прикладом предмету винаходу; всі вони є порівняльними прикладами).

Таблиця 3

Приклади	Ti заданий ч/млн	Темп. °C	Вакуум тор	Час до IV (хв.)	IhV дл/г	Кінцеві вінільні групи (мікро- екв./г)	Утворення AA 295/5 ч/млн
Контрол. <sup>1</sup>		285	1,1	103,32	0,805	0,9	29,35
C1	10	285	1,1	45,38	0,796	0,2	37,565
C2	15	270	2	158,97	0,803	0,1	41,255
C3	10	285	1,1	57,12	0,838	0,1	38,93
C4	15	300	0,2	9,47	0,791	0,6	40,805
C5	5	270	0,2	123,64	0,795	1,2	28,34
C6	5	300	2	54,77	0,831	5,4	38,52
C7	10	285	1,1	56,5	0,829	0,2	39,93
Контрол.		285	1,1	91,46	0,771	0,7	34,405
Контрол.		285	1,1	93,04	0,789	0,9	30,97
C8	5	270	2	223,17	0,781	0,7	23,96
C9	5	300	0,2	30,08	0,805	4,2	38,465
C10	15	270	0,2	51,43	0,766	0	40,72
C11	15	300	2	16,22	0,771	0,4	46,15
C12	10	285	1,1	49,39	0,834	0,4	28,13
Контрол.		285	1,1	106,01	0,807	0,8	32,415
C13	10	285	1,1	43,4	0,792	0,3	38,005
C14	10	285	1,1	51,92	0,852	0,8	28,21

<sup>1</sup>Контрольні приклади мали задані значення 220 частин на млн. Sb і 17 частин на млн. P.

У таблиці 3 всі зразки PET з каталізатором Ti і без дезактиватора, що додається у кінці, мають норму утворення AA більшу, ніж 22 частини на млн. при розплавленні при 295°C протягом 5 хвилин у видавлюючому пластометрі. Два зразки (C6 і C9) з найвищими значеннями VEG мають низький вміст Ti і високу температуру поліконденсації. Висока температура (300°C) приводить до більшого термічного розкладання PET і, отже, до більшого числа VEG, ніж може бути перетворено в AA за допомогою низького вмісту Ti (5 частин на млн.). Коли концентрація Ti є більш високою при високій температурі (C4 і C11), вміст VEG знижується і знижується утворення AA.

#### Приклад 2

Для приготування солей Cyasorb UV 3529 з фосфористою кислотою, використовували два молі фосфористої кислоти на моль Cyasorb UV 3529, і приводили їх у взаємодію відповідно до наведеної нижче методики. Солі можуть бути одержані відповідно до опису патентного документа U.S. application Serial No 10/392575, що знаходиться одночасно на розгляді, зміст якого наводиться тут шляхом посилання на нього.

У круглодонну колбу ємністю 5 літрів, обладнану механічною мішалкою, термпарою і колбонагрівачем, додають 411,76 г Cyasorb UV 3529 і 945 г толуолу. Cyasorb UV 3529 є світлостабілізатором на основі полімерного стерично утрудненого аміну, що відповідає звичайно сполучі аміну формули (12), описаної раніше, де  $R_6 = R_7 = R_8 = R_9 = R_{10}$  = метил;  $L_1$  є гексаметиленом; і  $(R_3)(R_4)N$ - спільно представляє групу морфоліно (дивіться також формулу 21). Суспензію нагрівають до 60°C і перемішують доти, доки не одержують гомогенний розчин, додають у реакційну колбу ізопропіловий спирт (370 г). Додають розчин 115,46 г (1,41 моль) фосфористої кислоти, розчиненої у 370 г ізопропілового спирту, у вигляді тонкого стійкого струменю (швидко по краплях) за допомогою ділильної лійки, до розчину Cyasorb UV 3529, при швидкому перемішуванні протягом приблизно 30 хвилин. Як тільки додавання закінчується, одержують гомогенний розчин і перемішують його протягом 15 хвилин.

Реакційну суміш закачували зі швидкістю 5 мл/хв. протягом приблизно 50 хвилин у реактор ємністю 12 л, який містив близько 7 л (4768 г) гептану, що швидко перемішується. Швидкість подачі реакційної суміші у реактор, що містить гептан, має деякий вплив на розмір частинок готового продукту. При низьких швидкостях подачі звичайно утворюється більш тонкий

порошок, у той час як при більш високих швидкостях подачі буде утворюватися більш велика частинка, яка, очевидно, є практично агломерованою. Якщо швидкість подачі є дуже високою, то клейкість солі, зануреної у рідину у реакторі, необхідно збалансувати. Після завершення додавання, одержану суспензію перемішували протягом приблизно 60 хвилин. Осад збирали за допомогою фільтрування з відсмоктуванням. Осад на фільтрі промивали двічі за допомогою 137 г гептану і потім відсмоктували досуха на фільтрувальному папері протягом ночі. Тверду речовину вміщували у металеву ванну і сушили протягом ночі у вакуум-сушильній шафі при 50°C з невеликим продуванням сухим азотом. Сухий продукт важив приблизно 531,8 г (101% від теорії). Типова об'ємна густина сухої солі складала від 0,4 до 0,6 г/мл.

Для випробовування солей Cyasorb UV 3529 з фосфористою кислотою, у результаті змішування у розплаві у скляній колбі, досягається однорідний розподіл домішки у полімері, який приблизно моделює змішування домішки ближче до кінця поліконденсації або після реактора остаточної поліконденсації.

У цьому прикладі використовували 100 г ПЕТ, модифікованого приблизно 2,6 мол. % ізофталевої кислоти і приблизно 4,2 мол. % діетиленгліколю. Цей ПЕТ одержували на промисловій лінії при вмісті 10 частин на млн. Ті і 0 частин на млн. Р. Гранули подрібнювали до розміру, при якому вони проходили через сито розміром 2 мм. Приклади, позначення яких починається з букви "С", є порівняльними прикладами.

Порошки полієфіру зважують у круглодонних колбах ємністю 500 мл. Порошки сушать при 120°C під повним вакуумом протягом ночі (близько 16 годин) у вакуум-сушильній шафі. Після охолодження колби приблизно до кімнатної температури в ексікаторі (приблизно 1,5 години), у колбу вносять зважену кількість домішки. Заданий вміст домішки складав 0,1 мас.%. Параметри приготування суміші викладені у наведеній нижче таблиці.

Для змішування солей аміну з полімерами, приєднують полімерну кришку з мішалкою, і колбу продувають двічі азотом. Автоматизовану систему CAMILE™ програмують для виконання наступного плану експерименту, викладеного у наведеній нижче таблиці.

Стадія	Час (хв.)	Темп. (°C)	Вакуум (тор)	Перемішування (об./хв.)	Потужність (кг•см)	Очікуваний час закінчення
1	0,1	270	730	0	0	10:23:59
2	5	270	730	0	0	10:28:59
3	5	270	730	0	0	10:33:59
4	5	270	730	15*	0	10:38:59
5	4	270	730	35*	0	10:42:59
6	2	270	730	75*	0	10:44:59
7	5	270	730	75	0	10:49:59

\* = лінійна зміна регульованої величини

На всіх етапах використовували помірне продування азотом. Під час стадій 2 і 3, мішалку повільно обертати рукою. Після завершення плану експерименту, полімер охолоджують, нарізають на дрібні шматки, і подрібнюють до розміру, при якому він проходить через сито з розміром 3 мм. Подрібнений полімер аналізують на норму утворення ацетальдегіду, концентрацію кінцевих вінільних груп, і характеристичну в'язкість. Результати наведені у таблиці 4, де у п'ятій колонці зліва наведена кількість домішки, що вводиться, у грамах, де домішкою є солі Cyasorb UV 3529 з фосфорною кислотою.

Таблиця 4

Прикл.	Домішка	Ti (ч/млн)	P (ч/млн)	Домішка, що вводи- ється (г)	IV (дл/г)	Утворення АА 295/5 (ч/млн)	% зниження утворення АА	VEG мікро- екв./г
C15	Немає	10	0	0	0,797	36,285	-1,7	
C16	Немає	13	5	0	0,752	33,94	4,9	0,4
C17	Немає	10	2	0	0,842	36,82	-3,2	0,5
15	Cyasorb UV 3529- H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	12	54	0,106	0,734	9,325	73,9	1
16	Cyasorb UV 3529- H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	10	56	0,1	0,77	8,465	76,3	1

Процент зниження утворення АА після формування з розплаву у видавлюючому пластометрі при 295°C протягом 5 хвилин обчислювали наступним чином: 1) розраховували середнє значення величини утворення АА для експериментів без використання домішки, яке складало 35,68 частин на млн., 2) величину утворення АА для даного експерименту ділили на 35,68 частин на млн., 3) одержане співвідношення множили на 100 і 4) результат множення віднімали від 100. Як можна побачити з таблиці 5, процент зниження утворення АА складав близько 75% при приблизній концентрації Р 55 частин на млн., що міститься у солях Cyasorb UV 3529 з фосфористою кислотою ("Cyasorb UV 3529-H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>"). Середні значення утворення АА при одержанні гранул ПЕТ марки СВ-12, випробовуваних у той самий час, складали 23,5 частин на млн., що значно вищі, ніж величини 8,5-9,3 частин на млн. у прикладах винаходу. Концентрація VEG у ПЕТ після змішування у розплаві з солями Cyasorb UV 3529 з фосфористою кислотою збільшувалася приблизно у два рази у порівнянні з експериментами, в яких не додавали дезактиватор. Домішка щонайменше частково дезактивувала каталізатор, внаслідок чого зростала кількість VEG і зменшувалося утворення АА, оскільки менше число VEG перетворюється в АА, оскільки це перетворення відбувається переважно за рахунок каталізу. У середньому, при випробовуваних рівнях домішки, характеристична в'язкість падала незначно (<0,05 дл/г).

Зразки 15 і 16 є ПЕТ, що каталізуються титаном, при додаванні у кінці дезактиватора, які мають норму утворення АА значно меншу, ніж 22 частини на млн., при плавленні при 295°C протягом 5 хвилин у видавлюючому пластометрі, і концентрації кінцевих вінільних груп, що перевищують 0,8 мікроекв./г.

#### Приклад 3

У цьому прикладі використовують методику змішування у розплаві, вихідний полімер, виділення продукту і сіль CYASORB UV 3529 з фосфористою кислотою, описані у прикладі 2. Крім того, після криогенного подрібнення поліефірів, зразки із залишковим вмістом АА до проведення випробувань зберігають у замороженому стані.

Одержували ряд полімерів, використовуючи різні концентрації солі CYASORB UV 3529 з фосфористою кислотою. Результати представлені у таблиці 5, де у п'ятій колонці зліва наводиться характеристична в'язкість (IhV) в одиницях дл/г.

Таблиця 5

Зразок	Cyasorb UV 3529- H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> г	Ti ч/млн	P ч/млн	IhV дл/г	Залишко- вий AA ч/млн	% Знижен- ня залишко- вого AA	Утворен- ня AA 295/5 частин на млн.	% Знижен- ня утворен- ня AA	VEG мікро- екв./г
17	0	10	1	0,744	17,21	0,00	35,32	0,00	0,3
18	0,02	10	16	0,716	4,45	74,14	10,07	71,49	0,8
19	0,04	10	29	0,723	8,07	53,11	9,27	73,75	1
20	0,06	10	39	0,72	6,11	64,50	10,28	70,89	1,1
21	0,08	10	46	0,714	4,14	75,94	7,4	79,05	0,8
22	0,1	10	61	0,687	4,32	74,90	7,61	78,45	0,9

З таблиці 5 видно, що навіть при дуже низькій концентрації домішки, задана концентрація домішки 0,02 масових процента, або 16 частин на млн. P, солі CYASORB UV 3529 з фосфористою кислотою забезпечують зниження (>70% зниження відносно випадку без введення домішки) як залишкового ацетальдегіду, так і ацетальдегіду, що утворюється при плавленні. Навіть при дуже низькій концентрації домішки, концентрація VEG зростає більш ніж у два рази відносно випадку без введення домішки.

Зразки 18, 19, 20, 21 і 22 є ПЕТ, що каталізується титаном, при введенні у кінці дезактиватора, які мають норми утворення AA значно меншу, ніж 22 частини на млн., при плавленні при 295°C протягом 5 хвилин у видавлюючому пластометрі, і концентрації кінцевих вінільних груп дорівнюють або більші, ніж 0,8 мікроекв./г.

#### Приклад 4

Для приготування солей Cyasorb UV 3529 з фосфорною кислотою, використовують два моля фосфорної кислоти на моль Cyasorb UV 3529, і приводять їх у взаємодію відповідно до наведеної нижче методики.

У круглодонну колбу ємністю 500 мл, обладнану магнітною мішалкою, термopарою і колбонагрівачем, додають 41,18 г Cyasorb UV 3529 і 94,51 г толуолу. Cyasorb UV 3529 є світлостабілізатором на основі полімерного стерично утрудненого аміну, що відповідає звичайно сполучі аміну формули (12), описаної раніше, де R<sub>6</sub> = R<sub>7</sub> = R<sub>8</sub> = R<sub>9</sub> = R<sub>10</sub> = метил; L<sub>1</sub> є гексаметиленом; і (R<sub>3</sub>)(R<sub>4</sub>)N- спільно представляє групу морфоліно (дивіться також формулу 21). Суспензію нагрівають до 60°C і перемішують доти, доки не одержують гомогенний розчин. Додають розчин 16,23 г (0,141 моль) фосфорної кислоти, розчиненої у 37,01 г ізопропілового спирту у вигляді тонкого стійкого струменя (не швидко по краплях) за допомогою ділильної лійки до розчину Cyasorb UV 3529 при швидкому перемішуванні протягом приблизно 100 хвилин. Якщо додавання проводять дуже швидко, то утворюються великі тверді шматки, які ускладнюють перемішування. Одержують суспензію злегка забарвленої твердої речовини і перемішують її протягом 15 хвилин, як тільки закінчують додавання. Осад є сумішшю тонкого білого порошку і клейких кульок бурштинового кольору, покритих білим порошком, який збирають за допомогою фільтрування з відсмоктуванням. Осад на фільтрі промивають сімома порціями гептану по 40 мл і потім відсмоктують досуха на фільтрувальному папері протягом 2 годин. Тверду речовину вміщують у металеву ванну і сушать протягом суботи і неділі при 50°C при помірному продуванні сухим азотом. Сухий продукт важить приблизно 36,48 г (66% від теорії; дрібні фракції у фільтраті не виділяють).

Одержували додаткову серію полімерів, використовуючи сіль CYASORB UV 3529 з фосфорною кислотою ("Cyasorb UV 3529-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>"). У цьому прикладі використовують методику змішування у розплаві, вихідний полімер і виділення продукту, описані у прикладі 3. Для прикладу 23, сіль CYASORB UV 3529 з фосфористою кислотою описана у прикладі 2. Результати наведені у таблиці 6, де у шостій колонці зліва наводиться характеристична в'язкість, IhV, в одиницях дл/г.

Таблиця 6

Прикл.	Домішка	Кількість домішки (г)	Ti (ч/млн)	P (ч/млн)	IhV (дл/г)	Залишковий AA (ч/млн)	Утворення AA 295/5 (ч/млн)	VEG мікро-екв./г
23	Cyasorb UV 3529- $H_3PO_3$	0,102	10	66	0,741	3,1	7,8	1
24	Cyasorb UV 3529- $H_3PO_4$	0,105	10	83	0,725	3,6	7,19	0,9
25	Cyasorb UV 3529- $H_3PO_4$	0,106	10	99	0,732	3,34	7,69	0,5

Очевидно, що експерименти з сіллю фосфорної кислоти характеризуються дещо вищим вмістом P. Відповідно до таблиці 5, дослідження впливу рівня солей CYASORB UV 3529 з фосфористою кислотою не вказує на сильний вплив концентрації на характеристику за AA. Таблиця 6 вказує, що вмісти залишкового AA у порошках, і AA, що утворюється при плавленні, були аналогічними як для солей Cyasorb UV 3529 з фосфорною кислотою, так і для солей Cyasorb UV 3529 з фосфористою кислотою. Середнє значення утворення AA при виробництві гранул ПЕТ марки C-12, випробовуваних у той самий час, складало 22,6 частини на млн.

Зразки 23 і 24 є ПЕТ, що каталізується титаном, при введенні у кінці дезактиватора, які мають норми утворення AA значно менші, ніж 22 частини на млн., при плавленні при 295°C протягом 5 хвилин у видавлюючому пластометрі, і концентрації кінцевих вінільних груп дорівнюють або більші, ніж 0,8 мікроекв./г. Зразок 25 є ПЕТ, що каталізується титаном, при введенні у кінці дезактиватора, який має норми утворення AA значно менші, ніж 22 частини на млн., при плавленні при 295°C протягом 5 хвилин у видавлюючому пластометрі, і концентрації кінцевих вінільних груп дорівнюють або більші, ніж 0,8 мікроекв./г. Оскільки зразок 25 є повторенням зразка 24, більш низьке число VEG для зразка 25 може бути пояснене комбінацією варіабельностей при приготуванні зразка і при випробовуванні на вміст VEG.

#### Приклад 5

Використовували також інші домішки: сіль N-метилпіперидину з фосфористою кислотою ("NMP- $H_3PO_3$ "), сіль аміаку з фосфористою кислотою ("Аміак- $H_3PO_3$ ") і сіль N-метилпіперидину з фосфорною кислотою ("NMP- $H_3PO_4$ ").

Для приготування солей N-метилпіперидину з фосфористою кислотою, використовують один моль фосфористої кислоти на моль N-метилпіперидину, і приводять їх у взаємодію відповідно до наведеної нижче методики.

У круглодонну колбу ємністю 500 мл, обладнану магнітною мішалкою, термopарою і колбонагрівачем, додають 7,0 г N-метилпіперидину (0,0704 моль) і 94,5 г толуолу. Суспензію нагрівають до 60°C і перемішують доти, доки не одержують гомогенний розчин. Додають розчин 5,8 г (0,0704 моль) фосфористої кислоти, розчиненої у 37 г ізопропілового спирту, у вигляді тонкого стійкого струменя (швидко по краплях) за допомогою ділильної лійки до розчину N-метилпіперидину при швидкому перемішуванні протягом приблизно 55 хвилин. Реакційну суміш закачували зі швидкістю 5 мл/хв. протягом приблизно 40 хвилин у реактор ємністю 2 л, обладнаний механічною мішалкою, який містив приблизно 700 мл (476,8 г) гептану, що швидко перемішується. Після завершення додавання, одержаний розчин перемішували протягом приблизно 50 хвилин. Починали фільтрування з відсмоктуванням і потім його припиняли, коли визначали, що продукт являє собою жовте масло, яке містить деяку кількість тонкодисперсної твердої речовини білого кольору. Розчинник видаляли за допомогою роторного випарника з використанням вакуумного насоса і водяної бані з температурою 55°C. Фільтрувальний папір і колбу споліскували гептаном. Розчинник видаляли на роторному випарнику. Масло сушили протягом ночі і потім протягом 5 годин приблизно при 50°C при невеликій подачі сухого азоту. Продукт важив 7,5 г (12,75 г за теорією).

Для приготування солей аміаку з фосфористою кислотою використовують один моль фосфористої кислоти на моль аміаку, і їх приводять у взаємодію відповідно до наведеної нижче методики.

У круглодонну колбу ємністю 500 мл, обладнану магнітною мішалкою, термopарою і колбонагрівачем, додають 8,5 г 28-30% гідроксиду амонію і 94,5 г толуолу. Суспензію нагрівають до 60°C і перемішують доти, доки не одержують гомогенний розчин. Додають розчин 5,8 г (0,0704 моль) фосфористої кислоти, розчиненої у 37,1 г ізопропілового спирту, у вигляді тонкого стійкого струменя (швидко по краплях) за допомогою ділильної лійки до розчину гідроксиду амонію при швидкому перемішуванні протягом приблизно 25 хвилин. Розчин перемішують протягом 15 хвилин, як тільки завершують додавання. Реакційну суміш закачують зі швидкістю 5 мл/хв. протягом приблизно 35 хвилин у реактор ємністю 2 л, обладнаний механічною мішалкою, який містив приблизно 700 мл гептану (476,8 г), що швидко перемішується. Після завершення додавання, одержаний розчин перемішували протягом приблизно 60 хвилин. Розчинник видаляли за допомогою роторного випарника з використанням вакуумного насоса і водяної бані з температурою 55°C. Після видалення всього розчинника можна було спостерігати білу напівтверду речовину. Колбу споліскували гептаном, ізопропіловим спиртом і водою, підданою ультратонкій фільтрації. Розчинники видаляли на роторному випарнику. Білу тверду речовину сушили протягом ночі при 50°C при невеликій подачі сухого азоту. Продукт важив 7,3 г.

Для приготування солей N-метилпіперидину з фосфорною кислотою, використовують один моль фосфорної кислоти на моль N-метилпіперидину, і їх приводять у взаємодію відповідно до наведеної нижче методики.

У круглодонну колбу ємністю 500 мл, обладнану магнітною мішалкою, термopарою і колбонагрівачем, додають 7,0 г N-метилпіперидину і 94,5 г толуолу. Суспензію нагрівають до 60°C і перемішують доти, доки не одержують гомогенний розчин. Додають розчин 8,1 г (0,0704 моль) 85% фосфорної кислоти, розчиненої у 37 г ізопропілового спирту, у вигляді тонкого стійкого струменя (швидко по краплях) за допомогою ділильної лійки до розчину N-метилпіперидину при швидкому перемішуванні протягом приблизно 50 хвилин. Одержують жовту рідину з ободом з білої твердої речовини і перемішують протягом 15 хвилин, як тільки завершується додавання. Після зіскрібання липкої твердої речовини з колби, осад збирають за допомогою фільтрування з відсмоктуванням. Осад на фільтрі промивають вісьмома порціями приблизно по 40 мл гептану і потім сушать відсмоктуванням на фільтрувальному папері протягом 3 годин. Тверду речовину вміщують у металеву ванну і сушать протягом ночі і більшої частини наступного дня при 50°C при невеликій подачі сухого азоту. Продукт важив 12,1 г.

У цьому прикладі використовують методику змішування у розплаві, вихідний полімер і виділення продукту, описані у прикладі 3.

Таблиця 7

Прикл.	Домішка	Кількість, що додається у колбу (г)	XRF Ті (ч/млн)	XRF Р (ч/млн)	IhV (дл/г)	Залишковий АА (ч/млн)	% зниження залишкового АА	Утворення АА 295/5 (ч/млн)	% зниження утворення АА	VEG мікроекв./г
C18	Немає	0	9	3	0,804	21,25	-9,8	30,54	-2,2	0,3
C19	Немає	0	10	5	0,79	17,45	9,8	29,25	2,2	0,6
C20	Cyasorb 3529	0,099	10	1	0,817	17,43	9,9	25,71	14	0,4
26	Cyasorb UV 3529- $H_3PO_3$	0,101	10	57	0,747	4,57	76,4	11,96	60	0,8
27	Cyasorb UV 3529- $H_3PO_3$	0,103	10	59	0,757	3,53	81,8	12,4	58,5	1
28	NMP- $H_3PO_3$	0,048	10	66	0,768	7,18	62,9	20,73	30,7	1,1
29	NMP- $H_3PO_3$	0,052	9	85	0,754	13,87	28,3	18,88	36,8	0,8
30	NMP- $H_3PO_4$	0,053	10	78	0,746	13,94	28	20,35	31,9	1,2
31	Аміак- $H_3PO_3$	0,028	10	63	0,754	6,78	65	19,33	35,3	0,9

Зразки 26, 27, 28, 29, 30 і 31 є ПЕТ, що каталізується титаном, при введенні у кінці дезактиватора, які мають норми утворення АА значно менші, ніж 22 частини на млн., при плавленні при 295°C протягом 5 хвилин у видавлюючому пластометрі, і концентрації кінцевих вінільних груп дорівнюють або більші, ніж 0,8 мікроекв./г.

З солей, наведених у таблиці 7, солі з основами меншого розміру і більш простими, давали близько половини зниження утворення АА, ніж сіль Cyasorb UV 3529- $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Більш прості солі є також значно менш дорогими. При деяких застосуваннях і ситуаціях може виникати необхідність у меншому зниженні утворення АА, ніж в інших випадках, і більш прості солі забезпечували б

Крім того, був також проведений експеримент з дослідження використання аміної домішки у чистому вигляді, а не її солі. Результати представлені у вигляді прикладу С20 у таблиці 7. Cyasorb UV 3529 не знижує значно залишковий вміст АА; однак, спостерігалось невелике зниження утворення АА (10-15%). Величина утворення АА складає значення більше, ніж 22 частини на млн., і концентрація VEG складає менше, ніж 0,8 мікроекв./г. Самі по собі аміни є менш ефективними для зниження вмісту ацетальдегіду, ніж солі амінів, одержані з фосфорвмісною кислотою.

Хоча амінна частина солі може і поглинати деяку кількість АА, як показано у прикладі С20 у таблиці 8, вважають, не посиляючись на ту або іншу теорію, що основним механізмом зниження залишкового АА і зниження утворення АА солями є дезактивація каталізатора.

#### Приклад 6

Вибір амінокислоти як органічної основи дає можливість припустити, що група карбонової кислоти в амінокислоті може реагувати у ланцюгу ПЕТ.

Для приготування солей L-гістидину і фосфорної кислоти використовують два моль фосфорної кислоти на моль L-гістидину, і приводять їх у взаємодію відповідно до наступної методики.

У круглодонну колбу ємністю 500 мл, обладнану магнітною мішалкою, термopарою і колбонагрівачем, додають 10,94 г L-гістидину і 143,97 г води, підданої ультратонкій фільтрації. Суспензію нагрівають до 60°C і перемішують доти, доки не одержують гомогенний розчин. Додають розчин 16,397 г фосфорної кислоти, розчиненої у 37 г води, підданої ультратонкій фільтрації, у вигляді тонкого стійкого струменя (швидко по краплях) за допомогою ділильної лійки до розчину L-гістидину при швидкому перемішуванні протягом приблизно 35 хвилин. Розчин перемішують протягом приблизно 35 хвилин, як тільки закінчують додавання. Прозорий розчин переносять в одnogорлу круглодонну колбу ємністю 500 мл. Водний розчинник видаляють шляхом ліофілізації. Рідину виморожують при ручному обертанні у бані, що містить сухий лід/ацетон. Ліофілізатор використовують протягом 3 днів, 4 годин і 17 хвилин. Біла тверда речовина важила 24,829 г (за теорією 24,722 г). Визначена за допомогою XRF величина мас.% Р у білій твердій речовині складала 17,17% (за теорією 17,6%).

Для приготування солей L-аланіну і фосфорної кислоти використовують один моль фосфорної кислоти на один моль L-аланіну, і приводять їх у взаємодію відповідно до наведеної нижче методики.

У круглодонну колбу ємністю 500 мл, обладнану магнітною мішалкою, термopарою і колбонагрівачем, додають 6,275 г L-аланіну і 94,5 г води, підданої ультратонкій фільтрації. Суспензію нагрівають до 60°C і перемішують доти, доки не одержують гомогенний розчин. Додають розчин 8,201 г фосфорної кислоти, розчиненої у 37,01 г води, підданої ультратонкій фільтрації, у вигляді тонкого стійкого струменя (швидко по краплях) за допомогою ділильної лійки до розчину L-аланіну при швидкому перемішуванні протягом приблизно 17 хвилин. Розчин перемішують протягом щонайменше 15 хвилин, як тільки закінчують додавання. Прозорий розчин переносять в одnogорлу круглодонну колбу ємністю 500 мл. Водний розчинник видаляють шляхом ліофілізації. Рідину виморожують при ручному обертанні у бані, що містить сухий лід/ацетон. Ліофілізатор використовують протягом 1 дня, 19 годин і 15 хвилин. Прозоре в'язке масло важило 14,808 г (теорія - 13,17 г). Визначена за допомогою XRF величина мас.% Р у прозорому маслі складала 11,92% (за теорією - 16,6%).

Одержували додаткову серію полімерів, використовуючи сіль L-гістидину з фосфорною кислотою, сіль L-аланіну з фосфорною кислотою, обидві описані вище у цьому прикладі, і сіль CYASORB UV 3529 з фосфорною кислотою ("Cyasorb UV 3529- $\text{H}_3\text{PO}_4$ "), описаною у прикладі 4. У цих прикладах використовують методику змішування у розплаві, вихідний полімер і виділення продукту, описані у прикладі 3.



Таблиця 8

Прикл.	Додаток	Кількість, що додається у колбу (г)	XRF Ti (ч/млн)	XRF P (ч/млн)	IhV (дл/г)	Залишковий AA (ч/млн)	% зниження залишкового AA	Утворення AA 295/5 (ч/млн)	% зниження утворення AA	VEG мікроекв./г
C21	Немає	0	9	2	0,781	11,5	0	28,7	0	0,3
32	Cyasorb UV 3529- $H_3PO_4$	0,108	9	90	0,745	1,5	86,8	7,2	74,8	0,9
33	Гістидин- $H_3PO_4$	0,047*	10	63	0,756	1,9	83,2	10,0	65,1	0,8
34	Аланін- $H_3PO_4$	0,057*	10	64	0,736	2,5	78,7	9,7	66,1	1,1

\* = задані значення

Зразки 32, 33 і 34 є ПЕТ, що каталізується титаном, при введенні у кінці дезактиватора, які мають норми утворення AA значно менші, ніж 22 частини на млн., при плавленні при 295°C протягом 5 хвилин у видавлюючому пластометрі, і концентрації кінцевих вінільних груп дорівнюють або більші, ніж 0,8 мікроекв./г.

З таблиці 8 випливає, що солі двох амінокислот з фосфорною кислотою знижують залишковий вміст AA на 79-83% і утворення AA при плавленні на 65-66%. Сіль CYASORB UV 3529 з фосфорною кислотою знижує залишковий вміст AA приблизно на 87%, утворення AA при плавленні приблизно на 75%. Незважаючи на те, що процент зниження утворення AA для солей амінокислот складає приблизно на 10% менше (близько 64 частин на млн. P), ніж для солі Cyasorb UV 3529 (близько 90 частин на млн. P), амінокислоти є менш дорогими, вони здатні співполімеризуватися (менш очікувана екстрагованість), і вони водорозчинні (відсутні леткі органічні сполуки під час приготування солі). Сіль L-аланіну з фосфорною кислотою є маслом, що робить її більш економічно вигідною для додавання, у порівнянні з твердою сіллю, такою як сіль L-гістидину з фосфорною кислотою.

При ілюстрації і описі варіантів здійснення винаходу не передбачається, що ці варіанти здійснення ілюструють і описують всі можливі форми винаходу. Точніше, слова, що використовуються в описі винаходу, є словами опису, а не обмеження, і потрібно мати на увазі, що різні зміни можуть бути зроблені без відхилення від суті і об'єму винаходу.

Порівняльний приклад 3:

Олігомер, каталізатор, методика і план експерименту з полімеризації описані у порівняльному прикладі 2, і олігомерний триєфір фосфату, що додається під час стадій одержання преполімеру тільки для контролю Sb у порівняльному прикладі 2, зараз додають під час стадій одержання преполімеру, що каталізуються Ti. Після закінчення стадії 6, рівень вакууму лінійно збільшують до 140 тор, і потім починається 2 хвилинна стадія додавання фосфору (стадія 8). Зі зразками з залишковим або вільним AA поведуться так, як описано у прикладі 3.

Таблиця 9

Зразок	Темп. (°C)	Вакуум (тор)	Задане P/Ti MR	XRF P (ч/млн)	Час до IV (хв.)	IV дл/г	Кінцеві вінільні групи мікро-екв./г	Залишковий AA (ч/млн)	Утворення AA 295/5 (ч/млн)
C22	270	0,2	0	1,9	59,55	0,749	0,20	9,98	28,06
C23	270	0,2	1,6	9	302,82	0,769	4,10	7,76	13,32

Коли дезактиватор додають рано, тобто до стадії остаточної обробки, час остаточної обробки значно збільшується відносно часу остаточної обробки у випадку, коли дезактиватор не додають. Незважаючи на те, що зразок C23 є ПЕТ, що каталізується титаном, який має величини утворення AA значно менші, ніж 22 частини на млн., при плавленні при 295°C протягом 5 хвилин у видавлюючому пластометрі, і концентрації кінцевих вінільних груп дорівнюють або більші, ніж 0,8 мікроекв./г., негативним моментом є дуже тривалий час стадії остаточної обробки.

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання поліефірного полімеру, що включає:

а) поліконденсацію поліефірного полімеру у присутності одного або більше каталізаторів поліконденсації;

б) додавання щонайменше однієї додаткової сполуки, що включає дезактиватор каталізатора для вказаного поліефірного полімеру, після того, як поліефірний полімер досягає величини характеристичної в'язкості (It.V.) щонайменше 0,68 дл/г; з одержанням поліефірного полімеру з концентрацією кінцевих вінільних груп щонайменше 0,8 мікроекв./грам, при нормі утворення ацетальдегіду (АА), меншій ніж 22 частини на млн., причому поглинач ацетальдегіду не додають під час або після поліконденсації.

2. Спосіб за п. 1, де додавання б) вказаного дезактиватора каталізатора здійснюють після того, як вказаний поліефірний полімер досягає значення It.V. щонайменше 0,72 дл/г.

3. Спосіб за п. 1, який додатково включає с) подальшу переробку поліефірного полімеру з одержанням формованого виробу.

4. Спосіб за п. 1, де вказаний поліефірний полімер є розплавом і його отверджують з одержанням частинки поліефірного полімеру.

5. Спосіб за п. 1, де вказаний поліефірний полімер нарізають за допомогою пристрою для різання і отверджують з одержанням щонайменше однієї частинки поліефірного полімеру.

6. Спосіб за п. 5, де з вказаної частинки поліефірного полімеру одержують формований виріб.

7. Спосіб за будь-яким одним з пп. 3, 5 і 6, де вказаний формований виріб є преформою пляшки.

8. Спосіб за п. 1, де вказаний поліефірний полімер містить поліефір поліетилентерефталату.

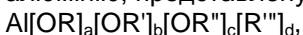
9. Спосіб за п. 8, де вказаний поліефір поліетилентерефталату містить не більше ніж 10 мольних процентів залишків діолу, які не є залишками етиленгліколю, і не більше ніж 10 мольних процентів залишків дикарбонової кислоти, які не є залишками терефталевої кислоти, де мольний процент залишків діолу розраховується на 100 мольних процентів суми залишків діолу у поліефірі, і де мольний процент залишків дикарбонової кислоти розраховується на 100 мольних процентів суми залишків дикарбонової кислоти у поліефірі.

10. Спосіб за п. 1, де вказаний каталізатор поліконденсації включає щонайменше одну каталітично активну сполуку металу, де вказаний метал вибирають з групи, яка складається з титану, сурми, алюмінію, лужних металів і лужноземельних металів.

11. Спосіб за п. 10, де вказаний каталізатор поліконденсації включає алкоголят титану, і де вказаний алкоголят титану присутній у такій кількості, яка забезпечує вміст від 3 частин на млн. до 35 частин на млн. титану з розрахунку на масу поліефірного полімеру.

12. Спосіб за п. 10, де вказаний каталізатор поліконденсації містить триацетат сурми або триоксид сурми, і де вказаний триацетат сурми або триоксид сурми присутній у такій кількості, яка забезпечує вміст від 20 частин на млн. до 300 частин на млн. сурми з розрахунку на масу поліефірного полімеру.

13. Спосіб за п. 10, де вказаний каталізатор поліконденсації містить щонайменше одну сполуку алюмінію, представлену формулою:



де R, R', R'' є незалежно алкільною групою, арильною групою, ацильною групою або воднем, R''' є аніонною групою, і a, b, c, d є незалежно 0 або додатними цілими числами, і a+b+c+d складає не більше ніж 3.

14. Спосіб за п. 10, де вказаний каталізатор поліконденсації містить щонайменше одну сполуку алюмінію, що включає солі алюмінію з карбоновими кислотами, заміщені гідроксиди алюмінію, алкоголяти алюмінію, або хелати алюмінію, в яких алкоксильна група алкоголяту алюмінію частково або повністю заміщена хелатоутворюючим реагентом.

15. Спосіб за п. 10, де вказаний каталізатор поліконденсації містить щонайменше одну сполуку алюмінію, що включає карбоксилати алюмінію, основні карбоксилати алюмінію, алкоголяти алюмінію або їх комбінацію.

16. Спосіб за будь-яким з пп. 13, 14 і 15, де вказана сполука алюмінію присутня у кількості від 2 частин на млн. до 150 частин на млн. з розрахунку на алюміній відносно маси поліефірного полімеру.

17. Спосіб за п. 1, де вказаний дезактиватор каталізатора включає атоми фосфору у кількості від 3 частин на млн. до 250 частин на млн. з розрахунку на масу фосфору відносно маси поліефірного полімеру.

18. Спосіб за п. 17, де вказані атоми фосфору вводять у вигляді фосфорної кислоти, фосфористої кислоти, поліфосфорної кислоти, поліфосфористої кислоти, карбоксифосфонових кислот, похідних фосфонових кислот або кожної з їх солей і ефірів і похідних.

19. Спосіб за п. 18, де вказані атоми фосфору включають кислотні сполуки фосфору.
20. Композиція поліефірного полімеру, яка містить щонайменше один поліефірний полімер, що містить алкіленарилатні ланки, де вказаний полімер має величину  $It.V$ . щонайменше 0,72 дл/г, концентрацію кінцевих вінільних груп щонайменше 0,8 мікроекв./г, і норму утворення АА, меншу ніж 20 частин на млн.
21. Композиція за п. 20, де вказаний полімер має норму утворення АА 18 частин на млн. або менше.
22. Композиція за п. 21, де вказаний полімер має норму утворення АА 13 частин на млн. або менше.
23. Композиція за п. 22, де вказаний полімер має норму утворення АА 10 частин на млн. або менше.
24. Композиція за п. 23, де вказаний полімер має норму утворення АА 8 частин на млн. або менше.
25. Композиція за п. 20, де вказаний полімер має концентрацію кінцевих вінільних груп 1,0 мікроекв./г або більше.
26. Композиція за п. 25, де вказаний полімер має концентрацію кінцевих вінільних груп 2,0 мікроекв./г або більше.
27. Композиція за п. 26, де вказаний полімер має концентрацію кінцевих вінільних груп 5 мікроекв./г або більше.
28. Композиція за п. 20, де вказаний полімер має величину  $It.V$ . щонайменше 0,76 дл/г, досягнуту у процесі полімеризації у розплаві.
29. Композиція за п. 28, де вказаний полімер має величину  $It.V$ . щонайменше 0,80 дл/г, досягнуту у процесі полімеризації у розплаві.
30. Композиція за п. 29, де вказаний полімер має величину  $It.V$ . щонайменше 0,82 дл/г, досягнуту у процесі полімеризації у розплаві.
31. Композиція за п. 30, де вказаний полімер має повторювані ланки, які включають етилентерефталат, етиленнафталат або триметилентерефталат.
32. Композиція за п. 20, де композиція додатково містить атоми алюмінію у кількості від 2 частин на млн. до 150 частин на млн. від маси поліефірного полімеру.
33. Композиція за п. 32, де композиція додатково містить щонайменше один лужний метал або лужноземельний метал, вибраний з групи ІА і Групи ІІА періодичної таблиці, і де молярне співвідношення лужного металу або лужноземельного металу до алюмінію складає від 0,1:1 до 75:1.
34. Композиція за п. 33, де атоми алюмінію вводять у вигляді сполук алюмінію, які мають щонайменше один органічний замісник.
35. Композиція за п. 34, де сполуки алюмінію, які мають щонайменше один органічний замісник, представлені формулою:  

$$Al[OR]_a[OR']_b[OR'']_c[R''']_d,$$
де R, R', R'' є незалежно алкільною групою, арильною групою, ацильною групою або воднем, R''' є аніонною групою, і a, b, c, d є незалежно 0 або додатними цілими числами, і  $a+b+c+d$  складає не більше ніж 3.
36. Композиція за п. 35, де сполука алюмінію включає щонайменше одну сіль алюмінію з карбоновими кислотами, вибрану з групи, яка складається з солей алюмінію, заміщених гідроксидів алюмінію, алкоголятів алюмінію, і хелатів алюмінію, в яких алкоксильна група алкоголяту алюмінію частково або повністю заміщена хелатоутворюючим реагентом.
37. Композиція за п. 36, де сполуки алюмінію включають щонайменше одну сполуку, вибрану з групи, яка складається з карбоксилату алюмінію, основного карбоксилату алюмінію і алкоголяту алюмінію.
38. Композиція за п. 21, яка містить атоми алюмінію, одержані зі сполук алюмінію, диспергованих або розчинених у розчиннику або носії, що реагують з одним або більше інгредієнтами, які утворюють поліефір, або які містяться у концентраті поліефірного полімеру.
39. Композиція за п. 20, яка додатково містить атоми титану у кількості від 3 частин на млн. до 35 частин на млн. від маси поліефірного полімеру.
40. Композиція за п. 20, яка додатково містить атоми фосфору.
41. Композиція за п. 40, де вказані атоми фосфору одержані зі сполук фосфору, які є дезактиватором каталізатора.
42. Композиція за п. 41, де вказані атоми фосфору одержані з фосфорної кислоти, фосфористої кислоти, поліфосфорної кислоти, поліфосфористої кислоти, карбоксифосфонових кислот, похідних фосфонових кислот або з будь-якої з їх солей, складних ефірів або похідних.

43. Композиція за п. 41, де вказані атоми фосфору одержані з фосфорної кислоти або будь-якої з її ефірних похідних.
44. Композиція за п. 21, що додатково включає атоми алюмінію і фосфору, де співвідношення молів фосфору Р до суми молів М алюмінію, лужноземельних металів і лужних металів складає від 0,1 до 3.
45. Преформа пляшки, одержана з композиції за будь-яким одним з пп. 21-44.
46. Композиція поліефірного полімеру, яка містить щонайменше один поліефірний полімер, що містить повторювані алкіленарилатні ланки, де вказаний полімер має величину  $It.V$ . щонайменше 0,72 дл/г, концентрацію кінцевих вінільних груп щонайменше 0,8 мікроекв./г, і вміст АА у преформі 10 частин на млн. або менше.
47. Композиція за п. 46, де вказаний полімер має норму утворення ацетальдегіду 8 частин на млн. або менше.
48. Композиція за п. 47, де вказаний полімер має норму утворення ацетальдегіду 6 частин на млн. або менше.
49. Композиція за п. 48, де вказаний полімер має норму утворення ацетальдегіду 5 частин на млн. або менше.
50. Композиція за п. 49, де вказаний полімер має норму утворення ацетальдегіду 4 частин на млн. або менше.
51. Композиція за п. 46, де вказаний полімер має концентрацію кінцевих вінільних груп 1,0 мікроекв./г або більше.
52. Композиція за п. 51, де вказаний полімер має концентрацію кінцевих вінільних груп 2,0 мікроекв./г або більше.
53. Композиція за п. 52, де вказаний полімер має концентрацію кінцевих вінільних груп 5 мікроекв./г або більше.
54. Композиція за п. 46, де вказаний полімер має величину  $It.V$ . щонайменше 0,76 дл/г, досягнуту у процесі полімеризації у розплаві.
55. Композиція за п. 54, де вказаний полімер має величину  $It.V$ . щонайменше 0,80 дл/г, досягнуту у процесі полімеризації у розплаві.
56. Композиція за п. 55, де вказаний полімер має величину  $It.V$ . щонайменше 0,82 дл/г, досягнуту у процесі полімеризації у розплаві.
57. Композиція за п. 56, де вказаний полімер має повторювані ланки, які включають етилентерефталат, етиленнафталат або триметилентерефталат.
58. Композиція за п. 57, яка додатково містить атоми алюмінію у кількості від 3 частин на млн. до 150 частин на млн. від маси поліефірного полімеру.
59. Композиція за п. 46, яка додатково містить щонайменше один лужний метал або лужноземельний метал, вибраний з групи ІА і Групи ІІА періодичної таблиці, і де молярне співвідношення лужного металу або лужноземельного металу до алюмінію складає від 0,1:1 до 75:1.
60. Композиція за п. 59, де атоми алюмінію одержані зі сполук алюмінію, які мають щонайменше один органічний замісник.
61. Композиція за п. 60, де сполуки алюмінію, які мають щонайменше один органічний замісник, представлені формулою:  
 $Al[OR]_a[OR']_b[OR'']_c[R''']_d$ ,  
де R, R', R'' є незалежно алкільною групою, арильною групою, ацильною групою або воднем, R''' є аніонною групою, і a, b, c, d є незалежно 0 або додатними цілими числами, і  $a+b+c+d$  складає не більше ніж 3.
62. Композиція за п. 61, де сполуки алюмінію включають щонайменше одну сіль карбонової кислоти, вибрану з групи, яка складається з солей алюмінію, заміщених гідроксидів алюмінію, алкоголятів алюмінію, і хелатів алюмінію, в яких алкоксильна група алкоголяту алюмінію частково або повністю заміщена хелатоутворюючим реагентом.
63. Композиція за п. 61, де сполуки алюмінію містять щонайменше одну сполуку, вибрану з групи, яка складається з карбоксилату алюмінію, основного карбоксилату алюмінію, алкоголяту алюмінію.
64. Композиція за п. 46, яка містить атоми алюмінію, одержані зі сполук алюмінію, диспергованих або розчинених у розріджувачі або носії, що реагують з одним або більше інгредієнтами, які утворюють поліефір, або які містяться у концентраті поліефірного полімеру.
65. Композиція за п. 46, яка додатково містить атоми титану у кількості від 3 частин на млн. до 35 частин на млн. від маси поліефірного полімеру.
66. Композиція за п. 46, яка додатково містить атоми фосфору.

67. Композиція за п. 66, де вказані атоми фосфору вводять у вигляді сполук фосфору, які є дезактиватором каталізатора.
68. Композиція за п. 66, де вказані атоми фосфору одержані з фосфорної кислоти, фосфористої кислоти, поліфосфорної кислоти, поліфосфористої кислоти, карбоксифосфонових кислот, похідних фосфонових кислот або будь-якої з їх солей і ефірів, або похідних.
69. Композиція за п. 66, де вказані атоми фосфору одержані з фосфорної кислоти або будь-якої з її ефірних похідних.
70. Композиція за п. 46, що додатково включає атоми алюмінію і фосфору, де співвідношення молів фосфору Р до суми молів М алюмінію, лужноземельних металів і лужних металів складає від 0,1 до 3.
71. Преформа пляшки, одержана з композиції за будь-яким одним з пп. 46-70.
72. Готові частинки поліефірного полімеру, які включають щонайменше один поліефірний полімер, який містить повторювані алкіленарилатні лапки і атоми фосфору у кількості щонайменше 20 частин на млн. від маси полімеру, де вказаний полімер має величину  $It.V$ . щонайменше 0,7 дл/г, концентрацію кінцевих вінільних груп щонайменше 0,8 мікроекв./г, норму утворення АА, меншу ніж 22 частини на млн., і кристалічність щонайменше 10 %, де маса індивідуальних частинок полімеру складає від 0,01 до 10 грамів.
73. Частинки за п. 72, що містяться у контейнері для перевезення.
74. Частинки за п. 72, де частинки не полімеризують у твердому стані.
75. Формований виріб, одержаний
- (а) безпосередньою або опосередкованою подачею готових частинок поліефірного полімеру, що містять щонайменше один поліефірний полімер, який містить повторювані алкіленарилатні ланки і фосфор у кількості щонайменше 20 частин на млн. від маси полімеру, де вказаний полімер має величину  $It.V$ . щонайменше 0,7 дл/г, концентрацію кінцевих вінільних груп щонайменше 0,8 мікроекв./г, норму утворення АА, меншу ніж 22 частини на млн., і кристалічність щонайменше 10 %, де маса індивідуальних частинок полімера складає від 0,01 до 10 грамів, у зону формування з розплаву,
- (б) розплавленням частинок з утворенням розплаву поліефіру і
- (с) формуванням виробу з розплаву поліефіру.
76. Формований виріб за п. 75, де вказаний формований виріб є преформою пляшки.
77. Формований виріб за п. 76, де преформа пляшки виготовлена без додавання органічних поглиначів ацетальдегіду.
78. Спосіб за п. 10, де вказаний каталізатор поліконденсації включає щонайменше один лужноземельний метал або лужний метал і щонайменше одну сполуку алюмінію, де лужноземельний метал або лужний метал присутні у кількості, при якій молярне співвідношення лужноземельного металу або лужного металу до алюмінію складає від 0,1 до приблизно 75.
79. Спосіб за п. 78, де вказаний каталізатор поліконденсації включає щонайменше один лужноземельний метал або лужний метал і щонайменше одну сполуку алюмінію, де лужноземельний метал або лужний метал присутні у кількості, при якій молярне співвідношення лужноземельного металу або лужного металу до алюмінію складає від 0,5 до приблизно 10.
80. Спосіб за п. 1, де вказаний каталізатор поліконденсації включає алюміній і щонайменше один лужний метал або лужноземельний метал, і де вказаний дезактиватор каталізатора включає атоми фосфору, які присутні у такій кількості, що молярне співвідношення фосфору до суми молів алюмінію, лужноземельних металів і лужних металів складає приблизно від 0,1 до 3.
81. Спосіб за п. 80, де молярне співвідношення фосфору до суми молів алюмінію, лужноземельних металів і лужних металів складає приблизно від 0,5 до 1,5.
82. Спосіб за п. 1, де вказаний каталізатор поліконденсації включає титан, і вказаний дезактиватор каталізатора включає атоми фосфору, і він присутній у такій кількості, що молярне співвідношення фосфору до атомів титану складає щонайменше від 0,015 до 1.
83. Спосіб за п. 82, де молярне співвідношення фосфору до атомів титану складає щонайменше від 0,7 до 1.
84. Спосіб за будь-яким одним з пп. 80 і 82, де вказані атоми фосфору одержані з фосфорної кислоти, фосфористої кислоти, поліфосфорної кислоти, поліфосфористої кислоти, карбоксифосфонових кислот, похідних фосфонових кислот або будь-якої з їх солей і ефірів, або похідних.
85. Спосіб за будь-яким одним з пп. 80 і 82, де вказані атоми фосфору входять щонайменше в одну кислотну сполуку фосфору.
86. Композиція за п. 33, де молярне співвідношення лужного металу або лужноземельного металу до алюмінію складає від 0,5:1 до 10:1.
87. Композиція за пп. 58, 59 і 65, де композиція додатково включає атоми фосфору.

---

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601