УКРАЇНА

(19) UA (11) 96133 (13) C2

(51) МПК (2011.01)
C08G 63/02 (2006.01)
C08G 63/02 (2006.01)
C08K 5/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ УКРАЇНИ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) АЛЮМІНІЙВМІСНІ ПОЛІЕФІРНІ КОМПОЗИЦІЇ, ЯКІ МАЮТЬ НИЗЬКУ ШВИДКІСТЬ УТВОРЕННЯ АЦЕТАЛЬДЕГІДУ, СПОСІБ ЇХ ОДЕРЖАННЯ, ПРЕФОРМА ПЛЯШКИ, ОДЕРЖАНА З КОМПОЗИЦІЇ, ЧАСТИНКИ ПОЛІЕФІРНОГО ПОЛІМЕРУ ТА ВИРІБ, ОДЕРЖАНИЙ З ЧАСТИНОК

(21) a200804895
(22) 06.09.2006
(24) 10.10.2011
(86) PCT/US2006/034616, 06.09.2006
(31) 60/718,286
(32) 16.09.2005
(33) US
(31) 11/495,431
(32) 28.07.2006
(33) US
(46) 10.10.2011, Бюл.№ 19, 2011 р.
(72) ДЖЕРНІГАН МЕРІ ТЕРЕЗА, US, АРМЕНТРАУТ РОДНІ СКОТТ, US, ВЕНЕТТ КЕНРІК ЛАЙЛ, US, ДЕБРУІН БРЮС РОДЖЕР, US
(73) ІСТМАН КЕМІКАЛ КОМПАНІ, US
(56) US 6 365 659 B1, 02.04.2002
US 2005/0203267 A1, 15.09.2005

(57) 1. Поліефірна полімерна композиція, яка містить: поліефірний полімер, що містить повторювані ланки етилентерефталату або етиленнафталату, атоми алюмінію в кількості щонайменше 3 ч./млн. з розрахунку на масу полімеру і менше 5 ч./млн. каталітично активних атомів титану з розрахунку на масу полімеру, причому вказаний полімер має значення характеристичної в'язкості (It.V.), одержаний способом полімеризації в розплаві, щонайменше 0,72 дл/г, і залишковий вміст ацетальдегіду в частинках полімеру становить 10 ч./млн. або менше,
де атоми алюмінію є залишками сполуки алюмінію, представленої наступною формулою:

$$Al[OR]_a[OR']_b[OR'']_c[R''']_d,$$

де R, R', R'' незалежно являють собою алкільну групу, арильну групу, ацильну групу або водень, R''' є аніонною групою, та a, b, c, d незалежно являють собою 0 або цілі позитивні числа, і сума $a+b+c+d$ не перевищує 3.

2. Композиція за п. 1, де поліефірний полімер містить:
(а) кислотний компонент, що містить щонайменше 80 мол. % залишків терефталевої кислоти, похідних терефталевої кислоти, нафталін-2,6-дикарбонової кислоти, похідних нафталін-2,6-дикарбонової кислоти або їх сумішей; і
(b) гідроксильний компонент, що містить щонайменше 80 мол. % залишків етиленгліколю, з розрахунку на 100 мольних відсотків залишків кислотного компонента і 100 мольних відсотків залишків гідроксильного компонента в поліефірному полімері.

3. Композиція за п. 2, де кислотний компонент містить щонайменше 90 мол. % залишків терефталевої кислоти, похідних терефталевої кислоти або їх суміш, і гідроксильний компонент містить щонайменше 90 мол. % залишків етиленгліколю.

4. Композиція за п. 3, де вказана композиція додатково містить атоми лужноземельного металу або атоми лужного металу.

5. Композиція за п. 4, де вказана композиція додатково містить атоми фосфору.

6. Композиція за п. 5, де атоми фосфору додані наприкінці поліконденсації, проведеної способом полімеризації в розплаві.

7. Композиція за п. 4, де атоми лужного металу включають атоми літію.

8. Композиція за п. 4, де атоми лужного металу включають атоми натрію.

9. Композиція за п. 4, де атоми лужного металу включають атоми калію.

10. Композиція за п. 4, де атоми алюмінію містяться в кількості від 3 ч./млн. до 100 ч./млн. з розрахунку на масу поліефірного полімеру.

11. Композиція за п. 10, де атоми алюмінію містяться в кількості від 5 ч./млн. до 60 ч./млн. з розрахунку на масу поліефірного полімеру.

12. Композиція за п. 4, де композиція містить атоми лужного металу, що включають один або більше атомів літію, атомів натрію і атомів калію, атоми алюмінію присутні в кількості від 3 ч./млн. до 100 ч./млн. з розрахунку на масу поліефірного полімеру і мольне співвідношення вказаних атомів лужних металів і атомів алюмінію знаходиться в межах від 0,1 до 75.

13. Композиція за п. 4, де композиція містить атоми лужного металу, що включають один або більше атомів літію, атомів натрію і атомів калію, ато-

(19) UA (11) 96133 (13) C2

ми алюмінію присутні в кількості від 5 ч./млн. до 60 ч./млн. з розрахунку на масу поліефірного полімеру, і мольне співвідношення вказаних атомів лужних металів і атомів алюмінію знаходиться в межах від 0,25 до 10.

14. Композиція за п. 4, де композиція містить атоми лужного металу, що включають один або більше атомів літію, атомів натрію і атомів калію, атоми алюмінію присутні в кількості від 5 ч./млн. до 40 ч./млн. з розрахунку на масу поліефірного полімеру, і мольне співвідношення вказаних атомів лужних металів і атомів алюмінію знаходиться в межах від 0,5 до 5.

15. Композиція за п. 11, де атомом лужного металу є натрій.

16. Композиція за п. 11, де атомом лужного металу є літій.

17. Композиція за п. 1, де значення характеристичної в'язкості (It.V.) поліефірного полімеру, одержаного способом полімеризації в розплаві, становить щонайменше 0,76 дл/г.

18. Композиція за п. 17, де значення характеристичної в'язкості (It.V.) поліефірного полімеру, одержаного способом полімеризації в розплаві, становить щонайменше 0,80 дл/г.

19. Композиція за п. 18, де значення характеристичної в'язкості (It.V.) поліефірного полімеру, одержаного способом полімеризації в розплаві, становить щонайменше 0,84 дл/г.

20. Композиція за п. 1, де швидкість утворення ацетальдегіду в композиції становить 18 ч./млн. або менше.

21. Композиція за п. 1, де швидкість утворення ацетальдегіду в композиції становить 13 ч./млн. або менше.

22. Композиція за п. 1, де швидкість утворення ацетальдегіду в композиції становить 10 ч./млн. або менше.

23. Композиція за п. 1, де швидкість утворення ацетальдегіду в композиції становить 8 ч./млн. або менше.

24. Композиція за п. 1, де сполука алюмінію включає одне або більше солей алюмінію карбонових кислот, заміщених гідроксидів алюмінію, алкоголятів алюмінію і хелатних сполук алюмінію, у яких алкоксигрупа алкоголяту алюмінію частково або повністю заміщена хелатоутворювальними агентами.

25. Композиція за п. 1, де сполука алюмінію включає карбоксилати алюмінію, основні карбоксилати алюмінію або алкоксиди алюмінію, або комбінації перелічених сполук.

26. Композиція за п. 1, де сума $a+b+c+d$ дорівнює 3.

27. Композиція за п. 1, де атоми алюмінію є залишками сполук алюмінію, диспергованих або розчинених у розріджувачі або носії разом з одним або декількома утворюючими поліефір інгредієнтами, або що містяться в поліефірному полімерному концентраті.

28. Композиція за п. 1, що додатково містить атоми лужноземельного металу або атоми лужного металу, де мольне співвідношення атомів лужноземельного металу або атомів лужного металу до атомів алюмінію становить від 0,1 до 75.

29. Композиція за п. 28, де мольне співвідношення знаходиться в діапазоні від 0,5 до 10.

30. Композиція за п. 1, де поліефірний полімер одержаний без додавання кобальту до реакції полімеризації в розплаві.

31. Композиція за п. 1, де композиція містить менше 3 ч./млн. каталітично активних атомів титану з розрахунку на масу полімеру.

32. Композиція за п. 4, де поліефірний полімер одержаний без додавання атомів каталітично активного титану або атомів каталітично активного кобальту, сурми або германію, ефективних для одержання поліефіру способом полімеризації в розплаві і збільшення характеристичної в'язкості (It.V.) поліефіру від вихідного значення, що дорівнює 0,2-0,4 дл/г, на 0,1 дл/г або більше після 1 години при температурі 280 °C і тиску 0,8 мм рт. ст.

33. Композиція за п. 1, де поліефірний полімер одержаний без додавання атомів якого-небудь каталітичного металу, крім одного або декількох джерел атомів алюмінію і одного або декількох джерел атомів лужноземельного металу або атомів лужного металу, ефективних для одержання поліефіру способом полімеризації в розплаві і збільшення характеристичної в'язкості (It.V.) поліефіру від вихідного значення, що дорівнює 0,2-0,4 дл/г, на 0,1 дл/г або більше після 1 години при температурі 280 °C і тиску 0,8 мм рт. ст.

34. Композиція за п. 33, що додатково містить залишки дезактиватора каталізатора.

35. Композиція за п. 1, що додатково містить атоми фосфору.

36. Композиція за п. 35, де вказані атоми фосфору є залишками сполуки фосфору, що є дезактиватором каталізатора.

37. Композиція за п. 35, де вказані атоми фосфору є залишками фосфорної кислоти, фосфористої кислоти, поліфосфорної кислоти, пірофосфорної кислоти, карбоксифосфонової кислоти, похідних фосфонової кислоти або їх солей, ефірів або їх сумішей.

38. Композиція за п. 37, де вказані атоми фосфору є залишками сполук фосфорної кислоти, що включає фосфорну кислоту або її ефірні похідні.

39. Композиція за п. 38, де вказана композиція фосфорної кислоти містить 95 % масових фосфорної кислоти.

40. Композиція за п. 28, що додатково містить атоми фосфору, де відношення кількості молів атома фосфору до загальної сукупної кількості молів атомів алюмінію, атомів лужноземельних металів і атомів лужних металів знаходиться в межах від 0,1 до 3.

41. Композиція за п. 40, де відношення кількості молів атома фосфору до загальної сукупної кількості молів атомів алюмінію, атомів лужноземельних металів і атомів лужних металів знаходиться в межах від 0,5 до 1,5.

42. Композиція за п. 1, де вказана композиція має ступінь кристалічності щонайменше 30 %, швидкість утворення ацетальдегіду, що дорівнює 20 ч/млн. або менше, значення параметра яскравості L* щонайменше 60 і значення характеристичної

в'язкості (It.V.), одержане способом полімеризації в розплаві, щонайменше 0,76 дл/г.

43. Композиція за п. 42, де вказана композиція має швидкість утворення ацетальдегіду, що дорівнює 15 ч./млн. або менше.

44. Композиція за п. 1, де вказана композиція має ступінь кристалічності щонайменше 40 % і швидкість утворення ацетальдегіду, що дорівнює 10 ч./млн. або менше.

45. Композиція за п. 1, де поліефірний полімер містить:

(а) кислотний компонент, що містить щонайменше 90 мол. % залишків терефталевої кислоти, похідних терефталевої кислоти, нафталін-2,6-дикарбонової кислоти, похідних нафталін-2,6-дикарбонової кислоти або їх сумішей; і

(b) гідроксильний компонент, що містить щонайменше 90 мол. % залишків етиленгліколю, з розрахунку на 100 мольних відсотків залишків кислотного компонента і 100 мольних відсотків залишків гідроксильного компонента в поліефірному полімері, і кількість атомів алюмінію знаходиться в діапазоні від 3 ч./млн. до 100 ч./млн. з розрахунку на масу поліефірного полімеру, причому вказана композиція додатково містить атоми лужноземельного металу або атоми лужного металу і атоми фосфору, мольне співвідношення атомів лужноземельного металу або атомів лужного металу і атомів алюмінію знаходиться у діапазоні від 0,1 до 10, і мольне співвідношення атомів фосфору і загального числа молів атомів алюмінію, атомів лужноземельного металу і атомів лужних металів знаходиться в діапазоні від 0,1 до 3.

46. Композиція за п. 45, де поліефірний полімер містить:

(а) кислотний компонент, що містить щонайменше 95 мол. % залишків терефталевої кислоти, похідних терефталевої кислоти або їх суміш; і

(b) гідроксильний компонент, що містить щонайменше 95 мол. % залишків етиленгліколю, з розрахунку на 100 мольних відсотків залишків кислотного компонента і 100 мольних відсотків залишків гідроксильного компонента в поліефірному полімері, і кількість атомів алюмінію знаходиться в діапазоні від 7 ч./млн. до 60 ч./млн. з розрахунку на масу поліефірного полімеру, мольне співвідношення атомів лужноземельного металу або атомів лужного металу і алюмінію знаходиться в діапазоні від 0,5 до 5, і мольне співвідношення атомів фосфору і загального числа молів атомів алюмінію, атомів лужноземельного металу і атомів лужних металів знаходиться в діапазоні від 0,3 до 2.

47. Композиція за п. 46, де кількість атомів алюмінію знаходиться в діапазоні від 10 ч./млн. до 40 ч./млн. з розрахунку на масу поліефірного полімеру, мольне співвідношення атомів лужноземельного металу або атомів лужного металу і алюмінію знаходиться в діапазоні від 0,5 до 5, і мольне співвідношення атомів фосфору і загального числа молів атомів алюмінію, атомів лужноземельного металу і атомів лужних металів знаходиться в діапазоні від 0,5 до 1,5.

48. Преформа пляшки, одержана з композиції за будь-яким з пп. 1-47.

49. Поліефірна композиція, що містить поліефірний полімер, який містить повторювані ланки етилентерефталату або етиленнафталату, і:

(i) атоми алюмінію;

(ii) атоми лужноземельного металу або атоми лужного металу; і

(iii) залишки дезактиватора каталізатора, ефективного для щонайменше часткової дезактивації каталітичної активності комбінації вказаних (i) атомів алюмінію та (ii) атомів лужноземельного металу або атомів лужного металу, причому вказаний поліефірний полімер має значення характеристичної в'язкості (It.V.), одержаний способом полімеризації в розплаві, щонайменше 0,72 дл/г, і

де атоми алюмінію є залишками сполуки алюмінію, представленої наступною формулою:

$$Al[OR]_a[OR']_b[OR'']_c[R''']_d,$$

де R, R', R'' незалежно являють собою алкільну групу, арильну групу, ацильну групу або водень, R''' є аніонною групою, і a, b, c, d незалежно являють собою 0 або цілі позитивні числа, і сума $a+b+c+d$ не перевищує 3.

50. Композиція за п. 49, де поліефірний полімер містить:

(а) кислотний компонент, що містить щонайменше 80 мол. % залишків терефталевої кислоти, похідних терефталевої кислоти, нафталін-2,6-дикарбонової кислоти, похідних нафталін-2,6-дикарбонової кислоти або їх сумішей; і

(b) гідроксильний компонент, що містить щонайменше 80 мол. % залишків етиленгліколю,

з розрахунку на 100 мольних відсотків залишків кислотного компонента і 100 мольних відсотків залишків гідроксильного компонента в поліефірному полімері.

51. Композиція за п. 50, де вказані залишки дезактиватора каталізатора містять атоми фосфору.

52. Композиція за п. 51, де атоми лужного металу включають атоми літію.

53. Композиція за п. 51, де кількість атомів алюмінію знаходиться в діапазоні від 5 ч./млн. до 100 ч./млн. з розрахунку на масу поліефірного полімеру.

54. Композиція за п. 53, де значення характеристичної в'язкості (It.V.) поліефірного полімеру, одержаного способом поліконденсації в розплаві, становить не менше 0,76 дл/г.

55. Композиція за п. 54, де поліефірний полімер містить:

(а) кислотний компонент, що містить щонайменше 80 мол. % залишків терефталевої кислоти, похідних терефталевої кислоти або їх суміш; і

(b) гідроксильний компонент, що мстить щонайменше 80 мол. % залишків етиленгліколю,

з розрахунку на 100 мольних відсотків залишків кислотного компонента і 100 мольних відсотків залишків гідроксильного компонента в поліефірному полімері.

56. Композиція за п. 55, де поліефірний полімер містить:

(а) кислотний компонент, що містить щонайменше 90 мол. % залишків терефталевої кислоти, похідних терефталевої кислоти або їх суміш; і

(b) гідроксильний компонент, що містить щонайменше 90 мол. % залишків етиленгліколю,
з розрахунку на 100 мольних відсотків залишків кислотного компонента і 100 мольних відсотків залишків гідроксильного компонента в поліефірному полімері.
57. Композиція за п. 50, де залишки дезактиватора каталізатора включають атоми фосфору в кількості від 10 ч./млн. до 300 ч./млн.
58. Композиція за п. 49, де значення характеристичної в'язкості (It.V.) поліефірних полімерів, одержаних способом полімеризації в розплаві, становить щонайменше 0,76 дл/г.
59. Композиція за п. 49, що має швидкість утворення ацетальдегіду 18 ч./млн. або менше.
60. Композиція за п. 49, що має швидкість утворення ацетальдегіду 13 ч./млн. або менше.
61. Композиція за п. 49, що має швидкість утворення ацетальдегіду 10 ч./млн. або менше.
62. Композиція за п. 49, де в число сполук алюмінію входять солі алюмінію карбонових кислот, заміщені гидроксиди алюмінію, алкоголяти алюмінію або хелатні сполуки алюмінію, у яких алкоксигрупа алкоголяту алюмінію частково або повністю заміщена хелатоутворювальним агентом.
63. Композиція за п. 49, де в число сполук алюмінію входять карбоксилати алюмінію, алкоголяти алюмінію, заміщені гідроксиди алюмінію або комбінації перелічених сполук.
64. Композиція за п. 49, де атоми алюмінію є залишками сполук алюмінію, розчинених, суспендованих або диспергованих у розріджувачі або носії разом з одним або декількома утворюючими поліефір інгредієнтами, або що містяться у твердому концентраті поліефірного полімеру.
65. Композиція за п. 49, де мольне співвідношення атомів лужноземельного металу або атомів лужного металу і атомів алюмінію знаходиться в межах від 0,1 до 10.
66. Композиція за п. 65, де мольне співвідношення атомів лужноземельного металу або атомів лужного металу і атомів алюмінію знаходиться в межах від 1 до 5.
67. Композиція за п. 49, де поліефірний полімер одержаний без додавання кобальту до реакції полімеризації в розплаві.
68. Композиція за п. 49, де поліефірний полімер одержаний без додавання після етерифікації каталітично активних атомів титану або каталітично активних атомів кобальту, сурми або германію, які ефективні для каталізу одержання поліефірного полімеру способом полімеризації в розплаві і збільшують характеристичну в'язкість (It.V.) поліефіру на 0,1 дл/г або більше відносно вихідного значення It.V. поліефірного полімеру в межах від 0,2 дл/г до 0,4 дл/г після 1 години при температурі 280 °С і тиску 0,8 мм рт. ст.
69. Композиція за п. 49, де поліефірний полімер одержаний без додавання атомів якого-небудь каталітичного металу, крім однієї або декількох сполук алюмінію, що включають атоми алюмінію, і однієї або декількох сполук лужноземельного металу, що включають атоми лужноземельного металу, або сполук лужного металу, що включають атоми лужного металу, у реакцію полімеризації в розплаві.
70. Композиція за п. 49, де вказані каталітичні залишки дезактиватора включають залишки кислотних сполук фосфору або їх ефірні похідні, або суміші цих сполук.
71. Композиція за п. 70, де в число вказаних кислотних сполук фосфору входять фосфорна кислота, пірофосфорна кислота, фосфориста кислота, поліфосфорна кислота, карбоксифосфонові кислоти, похідні фосфонової кислоти або їх солі, ефіри або суміші вказаних сполук.
72. Композиція за п. 71, де сполуки фосфорної кислоти містять атоми фосфору, і мольне співвідношення атомів фосфору і загальної сукупної кількості атомів алюмінію, атомів лужноземельних металів і атомів лужних металів знаходиться в діапазоні від 0,05 до 3,0.
73. Композиція за п. 72, де мольне співвідношення атомів фосфору і загальної сукупної кількості атомів алюмінію, атомів лужноземельних металів і атомів лужних металів знаходиться в діапазоні від 0,5 до 2,0.
74. Композиція за п. 49, що має швидкість утворення ацетальдегіду 15 ч./млн. або менше, значення параметра яскравості L* щонайменше 60 і значення характеристичної в'язкості (It.V.) поліефірного полімеру, одержаного способом полімеризації в розплаві, щонайменше 0,76 дл/г.
75. Преформа пляшки, одержана з композиції за будь-яким з пп. 49-74.
76. Преформа пляшки за п. 75, де залишковий вміст ацетальдегіду в преформі пляшки становить 8 ч./млн. або менше.
77. Преформа пляшки за п. 76, де залишковий вміст ацетальдегіду в преформі пляшки становить 6 ч./млн. або менше.
78. Безперервний спосіб одержання поліефірного полімеру, що включає додавання атомів фосфору в розплав поліефіру, причому вказаний розплав поліефіру містить а) атоми алюмінію, b) атоми лужноземельного металу або атоми лужного металу і с) менше 5 ч./млн. каталітично активних атомів титану з розрахунку на масу полімеру, де вказані атоми фосфору додають до розплаву поліефіру, коли задовільнена одна або декілька з наступних умов, або після цього і до затвердіння розплаву поліефіру:
а) характеристична в'язкість (It.V.) розплаву поліефіру досягає значення щонайменше 0,50 дл/г або
b) вакуум, прикладений до розплаву поліефіру, якщо він є, хоча б частково зменшений, або
с) якщо в реакції полімеризації в розплаві присутній розплав поліефіру, додавання атомів фосфору в кінцевий реактор одержання поліефірного полімеру або після кінцевого реактора і до ріжучого пристрою, призначеного для різання поліефірного розплаву, або
d) якщо в реакції полімеризації в розплаві присутній розплав поліефіру, після закінчення щонайменше 85 % часу, відведеного для поліконденсації розплаву поліефіру, або
е) значення характеристичної в'язкості (It.V.) розплаву поліефіру знаходиться в межах +/- 0,15 дл/г від значення It.V., отриманого при затвердінні; або

f) у момент часу за 20 хвилин або менше до затвердіння розплаву поліефіру, причому вказаний поліефірний полімер має значення характеристичної в'язкості (It.V.), одержаний способом полімеризації в розплаві, щонайменше 0,72 дл/г,
де поліефірний полімер включає повторювані ланки етилентерефталату або етиленнафталату і де атоми алюмінію є залишками сполуки алюмінію, представленої наступною формулою:

$Al[OR]_a[OR']_b[OR'']_c[R''']_d$,

де R, R', R'' незалежно являють собою алкільну групу, арильну групу, ацильну групу або водень, R''' є аніонною групою, і a, b, c, d незалежно являють собою 0 або цілі позитивні числа, і сума $a+b+c+d$ не перевищує 3.

79. Спосіб за п. 78, де розплав поліефірного полімеру присутній у способі полімеризації в розплаві для одержання вказаного поліефірного полімеру.

80. Спосіб за п. 78, де розплав поліефіру присутній у зоні обробки розплаву для виробництва виробу.

81. Спосіб за п. 80, де в число вказаних зон обробки розплаву входить циліндр екструдера.

82. Спосіб за п. 81, де в число вказаних зон обробки розплаву входить циліндр екструдера для лиття під тиском.

83. Спосіб за п. 78, де атоми фосфору додають до розплаву поліефіру після того, як значення характеристичної в'язкості (It.V.) розплаву поліефіру досягає щонайменше 0,74 дл/г.

84. Спосіб за п. 78, де атоми фосфору додають у розплав поліефіру після приведення тиску в кінцевому реакторі до рівня 600 мм рт. ст. або більше і до затвердіння розплаву поліефіру.

85. Спосіб за п. 78, де атоми фосфору додають у місці, розташованому поруч із кінцевим реактором або в його кінцевій частині, або після кінцевого реактора і до агрегату різання, призначеного для розрізування розплаву полімеру на частинки.

86. Спосіб за п. 78, де атоми фосфору додають у розплав поліефіру після закінчення щонайменше 95 % часу поліконденсації розплаву поліефіру.

87. Спосіб за п. 78, де атоми фосфору додають у розплав поліефіру, коли значення характеристичної в'язкості (It.V.) розплаву поліефіру знаходиться в межах 0,05 дл/г від значення It.V. полімеру після затвердіння.

88. Спосіб за п. 78, де атоми фосфору додають у розплав поліефіру за 10 або менше хвилин до затвердіння розплаву поліефіру.

89. Спосіб за п. 78, де спосіб полімеризації в розплаві є безперервним способом і має продуктивність не менше 1 тонни/добу при режимі роботи, що встановився.

90. Спосіб за п. 89, де продуктивність становить щонайменше 300 тонн/добу.

91. Спосіб за п. 78, де час реакції розплаву поліефіру від значення характеристичної в'язкості (It.V.) 0,40 дл/г і до значення It.V. від щонайменше 0,68 дл/г становить 150 хвилин або менше.

92. Спосіб за п. 91, де час реакції становить 90 хвилин або менше.

93. Спосіб за п. 78, де до додавання атомів фосфору характеристична в'язкість (It.V.) розплаву поліефіру при затвердінні становить від 0,82 дл/г до 0,92 дл/г.

94. Спосіб за п. 78, де до кінцевого реактора прикладений вакуум з тиском від 0,5 до 1,0 тор при температурі від 270 °C до 285 °C.

95. Спосіб за п. 78, де поліефірний полімер містить:
(a) кислотний компонент, що містить щонайменше 80 мол. % залишків терефталевої кислоти, похідних терефталевої кислоти або їх суміш, і
(b) гідроксильний компонент, що містить щонайменше 80 мол. % залишків етиленгліколю,
з розрахунку на 100 мольних відсотків залишків кислотного компонента і 100 мольних відсотків залишків гідроксильного компонента в поліефірному полімері.

96. Готові частинки поліефірного полімеру, що мають середнє значення характеристичної в'язкості (It.V.), одержаного способом полімеризації в розплаві, щонайменше 0,74 дл/г і залишковий вміст ацетальдегіду 5 ч./млн. або менше, де вказані частинки мають ступінь кристалічності щонайменше 30 %, містять атоми алюмінію в кількості щонайменше 10 ч./млн. з розрахунку на масу поліефірного полімеру і містять менше 5 ч./млн. каталітично активних атомів титану, з розрахунку на масу поліефірного полімеру,
де вказаний поліефірний полімер містить:
(a) кислотний компонент, що містить щонайменше 80 мол. % залишків терефталевої кислоти, похідних терефталевої кислоти або їх сумішей; і
(b) гідроксильний компонент, що містить щонайменше 80 мол. % залишків етиленгліколю,
з розрахунку на 100 мольних відсотків залишків кислотного компонента і 100 мольних відсотків залишків гідроксильного компонента в поліефірному полімері, і
де атоми алюмінію є залишками сполуки алюмінію, представленої наступною формулою:

$Al[OR]_a[OR']_b[OR'']_c[R''']_d$,

де R, R', R'' незалежно являють собою алкільну групу, арильну групу, ацильну групу або водень, R''' є аніонною групою, і a, b, c, d незалежно являють собою 0 або цілі позитивні числа, і сума $a+b+c+d$ не перевищує 3.

97. Частинки за п. 96, де вказані частинки поміщені у відвантажувальний контейнер.

98. Частинки за п. 96, що додатково містять атоми лужноземельного металу або атоми лужного металу, а також додатково містять атоми фосфору.

99. Частинки за п. 98, де швидкість утворення ацетальдегіду в поліефірному полімері становить менше 15 ч./млн.

100. Частинки за п. 99, де швидкість утворення ацетальдегіду становить менше 10 ч./млн.

101. Частинки за п. 98, де значення параметра яскравості L* вказаних частинок становить щонайменше 60.

102. Частинки за п. 101, що мають значення параметра яскравості L* щонайменше 73.

103. Частинки за п. 96, де частинки не містять органічних поглиначів ацетальдегіду.

104. Частинки за п. 96, де частинки не полімеризовані у твердому стані.

105. Частинки за п. 96, де частинки можуть бути подані в агрегат для лиття під тиском для переробки частинок у вироби.
106. Частинки за п. 105, де з частинок можуть бути відлиті преформи пляшок.
107. Частинки за п. 106, де з частинок можуть бути відлиті преформи пляшок при температурі в діапазоні від 280 °C до 290 °C при часі перебування в розплавленому стані, що дорівнює 2 хвилинам або менше, де преформи пляшок мають значення параметра яскравості L* 65 або більше.
108. Виріб, одержаний шляхом подачі гранул у зону обробки розплаву, плавлення гранул з утвором розплаву поліефіру і формування виробу з розплаву поліефіру, де вказані гранули мають значення характеристичної в'язкості (It.V.) щонайменше 0,72 дл/г і не зазнали полімеризації у твердому стані, причому вказані гранули містять поліефірні полімери і:
а) атоми алюмінію; і
b) атоми лужноземельного металу або лужного металу, або залишки лужної сполуки;
c) атоми фосфору, і
d) менше 5 ч./млн. каталітично активних атомів титану з розрахунку на масу поліефірного полімеру,
де вміст ацетальдегіду в вказаних виробах становить менше 11 ч./млн,
де вказаний поліефірний полімер містить:
(а) кислотний компонент, що містить щонайменше 80 мол. % залишків терефталевої кислоти, похідних терефталевої кислоти або їх сумішей; і
(b) гідроксильний компонент, що містить щонайменше 80 мол. % залишків етиленгліколю,
з розрахунку на 100 мольних відсотків залишків кислотного компонента і 100 мольних відсотків залишків гідроксильного компонента в поліефірному полімері, і
де атоми алюмінію є залишками сполуки алюмінію, представленої наступною формулою:

$$Al[OR]_a[OR']_b[OR'']_c[R''']_d,$$

де R, R', R'' незалежно являють собою алкільну групу, арильну групу, ацильну групу або водень, R''' є аніонною групою, і a, b, c, d незалежно являють собою 0 або цілі позитивні числа, і сума $a+b+c+d$ не перевищує 3.
109. Виріб за п. 108, де вказаний виріб є преформою пляшки.
110. Виріб за п. 109, де преформа пляшки виготовлена без додавання органічних поглиначів ацетальдегіду.
111. Виріб за п. 109, де значення характеристичної в'язкості (It.V.) гранул становить щонайменше 0,76 дл/г.
112. Виріб за п. 108, де вміст ацетальдегіду становить 7 ч./млн. або менше.
113. Виріб за п. 108, де гранули містять атоми фосфору в кількості щонайменше 20 ч./млн.
114. Виріб за п. 108, де виріб має значення параметра яскравості L* щонайменше 70.
115. Виріб за п. 108, де вміст ацетальдегіду становить 4 ч./млн. або менше.
116. Композиція за п. 7, у якій атоми літію є залишками сполуки літію, що включає дигідрат ацетату літію або гідроксид літію.
117. Композиція за п. 1, у якій сполука алюмінію включає ацетат алюмінію.
118. Композиція за п. 12, у якій мольне співвідношення вказаних атомів літію і атомів алюмінію становить від 0,1 до 75.
119. Композиція за п. 118, у якій мольне співвідношення вказаних атомів літію і атомів алюмінію становить від 0,5 до 5.
120. Композиція за п. 45, у якій атоми лужного металу включають атоми літію і мольне співвідношення атомів літію і атомів алюмінію становить від 0,1 до 10, і мольне співвідношення атомів фосфору і загального числа молів атомів алюмінію і атомів літію від 0,1 до 3.
121. Композиція за п. 120, у якій мольне співвідношення атомів літію і атомів алюмінію становить від 0,5 до 5, і мольне співвідношення атомів фосфору і загального числа молів атомів алюмінію і атомів літію від 0,3 до 2.
122. Композиція за п. 65, у якій атоми лужного металу включають атоми літію і мольне співвідношення атомів літію і атомів алюмінію становить від 0,1 до 10.
123. Композиція за п. 122, у якій мольне співвідношення атомів літію і атомів алюмінію становить від 1 до 5.
124. Композиція за п. 72, у якій атоми лужного металу включають атоми літію і мольне співвідношення атомів фосфору і загального числа молів атомів алюмінію і атомів літію від 0,05 до 3.
125. Композиція за п. 124, в якій мольне співвідношення атомів фосфору і загального числа молів атомів алюмінію і атомів літію від 0,5 до 2.

---

1. Галузь техніки, до якої належить винахід

Даний винахід належить до поліефірних полімерів, що містять повторювані ланки складних ефірів, утворені діолами і арилдикарбоновими кислотами, і, зокрема, до поліефірних полімерів, що містять атоми алюмінію, до яких на кінці додають дезактиватор каталізатора, такий як сполука фосфору, з одержанням продуктів з низьким вмістом ацетальдегіду.

2. Передумови винаходу

Існують два типи ацетальдегіду (АА), що створюють проблеми. Першим типом є залишковий або вільний АА, що міститься в гранулах або частинках, які надходять в агрегати для одержання преформ. Другим типом АА є АА, присутній в преформах, або АА, що утворюється при формуванні преформ пляшок з розплаву гранул ПЕТ. Попередники АА в гранулах можуть бути перетворені в АА при плавленні і давати неприйнятні рівні АА в преформах. При формуванні з розплаву також утворюються великі кількості попередників АА, які

можуть приводити до утворення АА. Ацетальдегід має відчутний смак і може бути виявлений смаковими сосочками язика при низькому вмісті. Неприйнятно високими рівнями АА в преформах є такі рівні, які негативно впливають на смак напоїв, що містяться у вказаних пляшках, або такі рівні, які виходять за межі технічних нормативів власників торгової марки для бажаного застосування.

Майже позбавлені смаку напої, такі як вода, схильні до особливо вираженого негативного впливу сильного смаку АА. У багатьох випадках застосування пляшок для води потрібний більш низький вміст АА в преформах в порівнянні з пляшками для газованих безалкогольних напоїв ("CSD"). Було б бажано, щоб для агрегатів, які переробляють частинки поліефіру і виготовляють преформи пляшок, одержували один вид сировини, який міг би використовуватися при виготовленні преформ як для води, так і для CSD. Це спростило б процес обробки сировини в агрегаті, зробивши можливим наявність одного подавального бункера або подавальних бункерів одного типу для заготовок, призначених для води і CSD, однієї зони зберігання продукції або зон зберігання продукції одного типу для заготовок, призначених для води і CSD і т. д. Більшість полімерів, що продаються на ринку пляшок для води, мають більш низьку It.V. (Intrinsic viscosity = характеристична в'язкість) в порівнянні з полімерами, що продаються на ринку пляшок для CSD. Полімер подвійного призначення міг би мати досить високе значення It.V. для застосування у виробництві пляшок для CSD і достатньо низький вміст АА в преформах для застосування у виробництві пляшок для води. На вміст АА в преформах впливає швидкість утворення АА в частинках поліефіру при плавленні.

З метою використання одного полімеру деякі виробники додають до CSD-полімерів поглиначі АА, щоб досягти прийнятного вмісту АА в преформах для їх застосування на ринку пляшок для води. Поглиначі АА значно збільшують вартість тари і часто негативно впливають на колір пляшки, роблячи його або більш жовтим, або більш темним в порівнянні з аналогічними пляшками, виготовленими без додавання поглинача АА. Деякі носії поглиначів АА псують зовнішній вигляд преформ, а потім зовнішній вигляд пляшок за рахунок утворення чорних включень більшого або меншого розміру в порівнянні з аналогічними преформами або пляшками, виготовленими без додавання поглинача АА і його носія.

Існують способи зниження витрат, пов'язаних з виробництвом поліефірів повністю в розплаві. Також є додаткові удосконалення способу формування з розплаву, які дозволяють уникнути твердофазної поліконденсації. Лиття під тиском для виготовлення преформ є прикладом формування з розплаву. Наприклад, в частинках поліефіру, одержаних твердофазною поліконденсацією, виникають значні градієнти It.V. від оболонки до ядра, які приводять до значного зниження It.V. в процесі формування з розплаву. Крім того, поліефіри, одержані твердофазною поліконденсацією, мають більш високі температури плавлення за рахунок відпалу, який відбувається під час твердофазної поліконденсації. З іншого боку, існують деякі проблеми з якістю продукту, пов'язані з виробництвом поліефірів повністю в розплаві. Одержання поліефірного полімеру з високою характеристичною в'язкістю виключно в розплаві збільшує час дії високих температур, які необхідні для підтримання полімеру в розплавленому стані, в порівнянні із звичайним способом, що включає стадії, в яких полімер знаходиться в розплавленому і в твердому стані. Збільшення часу перебування полімеру при температурі плавлення збільшує утворення попередників АА в розплавленому поліефірі, який потім охолоджують і формують частинки поліефіру. У процесі подальшого формування виробів з розплаву поліефірних гранул попередники АА, які присутні у великих кількостях, перетворюються на АА; отже, одержані повністю в розплаві поліефірні частинки з високою IV мають більш високі швидкості утворення АА при плавленні в порівнянні з поліефірними частинками з високою IV, одержаними традиційним способом. Це також приводить до того, що частинки поліефіру з високим значенням IV, одержаного повністю в розплаві, мають більш високий вміст АА в преформах, ніж частинки поліефіру з високим значенням IV, одержаного традиційним способом з використанням методик полімеризації в твердому стані.

У процесі подальшого формування з розплаву поліефірних частинок виробів, таких як преформи, каталізатор поліконденсації може каталізувати реакції попередників АА з утворенням АА. Каталізатор поліконденсації може також каталізувати реакції, які приводять до утворення попередників АА.

Існує потреба в поліефірному полімері, який має високі значення IV і одержаний повністю в розплаві, що дає можливість уникнути стадії полімеризації в твердій фазі, що дорого коштує, яка супроводжується недоліками формування з розплаву, і, проте, який має низький вміст АА при плавленні за відсутності доданих поглиначів АА, оскільки поглиначі або збільшують вартість, приводять до утворення чорних включень або роблять полімер більш темним/жовтим, або приводять до всіх перерахованих недоліків. Вказана потреба є особливо гострою на ринку пляшок для води, де потрібний дуже низький вміст АА в преформах і матеріалі пляшок. Було б ще більш бажаним, щоб та ж поліефірна композиція могла задовольнити вимоги до значення IV для ринку CSD-пляшок.

3. Суть винаходу

У одному з аспектів даного винаходу розроблена поліефірна полімерна композиція, яка містить: поліефірні полімери, що включають повторювані алкіленарилатні ланки і атоми алюмінію в кількості не менше 3 ч./млн. з розрахунку на масу полімеру, причому вказаний полімер має значення It.V. щонайменше 0,72 дл/г, одержане при полімеризації в розплаві, і залишковий вміст ацетальдегіду, що становить 10 ч./млн. або менше.

У іншому аспекті винаходу розроблена поліефірна композиція, яка включає поліефірні полімери і:

(і) атоми алюмінію,

(ii) атоми лужноземельного металу або атоми лужного металу, або залишки лужних сполук, і

(iii) дезактиватор каталізатора, ефективний щонайменше для часткового зменшення каталітичної активності комбінації із вказаних (і) атомів алюмінію і (ii) атомів лужноземельних металів або атомів лужних металів, або залишків лужних сполук.

Розроблений також спосіб виробництва поліефірних полімерів, який включає додавання атомів фосфору в розплав поліефіру, причому вказаний розплав поліефіру містить а) атоми алюмінію, і b) атоми лужноземельних металів або атоми лужних металів, або залишки лужних сполук, де атоми фосфору додають до розплаву поліефіру, якщо до або після тверднення розплаву поліефіру виконується одна або декілька з наступних умов:

а) It.V. розплаву поліефіру досягає щонайменше 0,50 дл/г або

b) вакуум, прикладений до розплаву поліефіру, якщо такий є, хоча б частково зменшений, або

с) якщо розплав поліефіру присутній в способі полімеризації в розплаві, додавання сполуки фосфору в кінцевий реактор для одержання поліефірного полімеру або після кінцевого реактора і до різального агрегату, призначеного для різання розплаву поліефіру, або

d) якщо розплав поліефіру присутній в способі полімеризації в розплаві, після щонайменше 85% часу, необхідного для поліконденсації розплаву поліефіру; або

е) значення It.V. розплаву поліефіру знаходиться в межах 0,10 дл/г від значення It.V., одержаного при твердненні; або

f) в момент часу в межах 20 хвилин або менше від тверднення розплаву поліефіру.

4. Докладний опис винаходу

Даний винахід можна більш легко зрозуміти з посиланням на подальший докладний опис винаходу.

Також потрібно зазначити, що в даному описі і прикладеній формулі винаходу форми однини включають відповідні об'єкти множини, якщо в контексті чітко не вказано інше. Наприклад, посилання на обробку або виготовлення «полімеру», «преформи», «виробу», «ємності» або «пляшки» передбачає включення обробки або виготовлення великої кількості полімерів, преформ, виробів, місткостей або пляшок.

При згадці композиції, яка містить «інгредієнт» або «полімер», мається на увазі, що композиція включає відповідно інші інгредієнти або інші полімери, на доповнення до одного названого.

Під термінами «який включає», «який містить» або «який має» мається на увазі, що щонайменше названа сполука, елемент, частинка або стадія способу і т. д. повинні бути присутніми в композиції або виробі, або способі, але при цьому не виключається наявність інших сполук, каталізаторів, матеріалів, частинок, стадій способів і т. д., навіть якщо інші такі сполуки, матеріали, частинки, стадії способів і т. п. мають ту ж функцію, що і вказані, якщо вони явно не виключені у формулі винаходу.

Також потрібно розуміти, що згадка однієї або декількох стадій способу не виключає наявності додаткових стадій способу, які ідуть до або після сукупності вказаних стадій або проміжних стадій способу, які включені між цими явно вказаними стадіями. Більше того, надання буквених позначень стадіям способу є традиційним засобом для виділення окремих дій або стадій, і, якщо не вказано інше, перераховані стадії способу можуть бути розташовані в будь-якій послідовності.

Вказівка на діапазон включає всі цілі і дробові числа, що входять в даний діапазон. Вказівка на температуру або температурний діапазон способу або реакційної суміші, або розплаву, або прикладену до розплаву, або полімеру або прикладену до полімеру, у всіх випадках означає, що обмеження діє, якщо або прикладена температура, або реальна температура розплаву або полімеру, або обидві ці температури відповідають вказаній температурі або знаходяться в позначеному діапазоні.

Слово «композиція» означає, що кожний з перерахованих інгредієнтів присутній в композиції, і не має на увазі, що який-небудь інгредієнт в композиції знаходиться в незв'язаному стані або не вступив в реакцію. Композиція може бути твердою або рідкою. Вказані в складі композиції інгредієнти можуть бути зв'язаними, незв'язаними, такими, що вступили в реакцію, такими, що не вступили в реакцію і, якщо конкретно не вказано інше, в будь-якій мірі окислення.

Під терміном «атом», що використовується відносно металу, як доданого, так і присутнього в полімері або композиції, мається на увазі атом металу, який має будь-яку міру окислення, будь-який морфологічний стан, будь-який структурний стан і будь-який хімічний стан.

У способі за даним винаходом кінцевого значення IV поліефірного полімеру повністю досягають способом полімеризації в розплаві. Спосіб за даним винаходом робить доступною методику, яка неможлива при традиційних способах. У традиційних способах молекулярну масу поліефірного полімеру збільшують до досягнення помірних значень IV, переводять полімер в твердий стан і потім проводять твердофазну полімеризацію для продовження збільшення молекулярної маси і досягнення кінцевого бажаного високого значення IV. Традиційний спосіб не дає можливості здійснити відчутної дезактивації каталізатора в розплаві, оскільки подальша полімеризація в твердій фазі вимагає наявності каталізатора. Оскільки спосіб за даним винаходом здатний збільшити молекулярну масу до бажаного кінцевого значення IV в фазі розплаву, каталізатор може бути щонайменше частково дезактивований, що дозволяє виключити виявлення щонайменше частини його каталітичної активності при подальшому плавленні частинок, яке звичайно сприяє утворенню додаткової кількості АА.

Далі, оскільки каталізатор може бути щонайменше частково дезактивований в розплаві, спосіб за даним винаходом також дає можливість застосування більш швидкого або більш активного каталізатора в розплаві, ніж традиційні каталізатори, такі як каталізатори на основі сурми. Застосуванню високо активних каталізаторів в розплаві перешкоджало те, що вони, як правило, також більш

активні при каталізі побічних реакцій, які приводять до утворення ацетальдегіду (АА). Хоча більш активні каталізатори поліконденсації в розплаві скорочують час перебування в розплавленому стані, важливим чинником при інших однакових умовах є прагнення одержати полімер, який містить менші кількості вільного АА в гранулах; однак при плавленні частинок для формування виробу переваги, одержувані за рахунок меншого часу реакції поліконденсації в розплаві, великою мірою, якщо не повністю, втрачаються через посилення каталізу побічних реакцій, які приводять до утворення АА або попередників АА. У традиційному способі, де застосовується твердофазна полімеризація, каталізатори з високою активністю могли бути використані тільки в присутності поглиначів АА або взагалі не використовувалися на практиці через їх значну активність щодо побічних реакцій, які приводять до утворення АА або попередників АА, якщо полімерні частинки надалі піддавали плавленню при виготовленні виробу.

Як відмічено вище, спосіб за даним винаходом дає можливість використання каталітичної системи з високою активністю, яка приводить до більш короткого часу перебування в розплавленому стані і надалі дає можливість одержання поліефірних частинок, які утворюють незначні кількості АА при подальшому плавленні за рахунок щонайменше часткової дезактивації каталізатора. У одному з варіантів здійснення каталітична система з високою активністю приводить до одержання поліефірів з більш високими або рівними швидкостями поліконденсації в розплаві відносно Sb-каталізованих поліефірів і, після подальшого додавання дезактиватора, дозволяє одержати поліефіри з більш низьким вмістом одержаного АА в порівнянні з Sb-каталізованими поліефірами.

У одному з варіантів здійснення даного винаходу розроблена поліефірна полімерна композиція, яка містить: поліефірні полімери, що включають повторювані алкіленарилатні ланки і атоми алюмінію в кількості щонайменше 3 ч./млн. з розрахунку на масу полімеру, причому вказаний полімер має значення It.V. щонайменше 0,72 дл/г, одержане при полімеризації в розплаві, і залишковий вміст ацетальдегіду 10 ч./млн. або менше.

У іншому варіанті здійснення розроблена поліефірна композиція, яка включає поліефірні полімери і:

(і) атоми алюмінію,

(іі) атоми лужноземельного металу або атоми лужного металу, або залишки лужних сполук, і

(ііі) дезактиватор каталізатора в кількості, ефективній для щонайменше часткового зменшення каталітичної активності комбінації вказаних (і) атомів алюмінію і (іі) атомів лужноземельних металів або атомів лужних металів, або залишків лужних сполук.

«Поліефірний полімер» являє собою будь-який термопластичний поліефірний полімер. Термопластичні поліефірні полімери за даним винаходом відрізняються від рідкокристалічних полімерів і термоусадочних полімерів тим, що термопластичні полімери не мають помітної впорядкованої структури в рідкому стані (розплаві), вони можуть бути розплавлені повторно і повторно відформовані в інший литий виріб, тоді як рідкокристалічні і термоусадочні полімери не придатні для намічених застосувань, таких як упаковка і відливання в формі для виготовлення місткості.

Бажано, щоб поліефірний полімер був неупорядкованим полімером, так щоб мономерні ланки в полімерному ланцюгу були розташовані випадково, а не зібрані в блоки.

Поліефірний полімер містить в полімерному ланцюгу повторювані алкіленарилатні ланки, такі як алкілентерефталатні або алкіленнафталатні повторювані ланки. Більш конкретні приклади цих повторюваних ланок включають етилентерефталат, етиленнафталат і триметилентерефталат. Більш переважними є поліефірні полімери, які містять:

(і) кислотний компонент, що включає щонайменше 80 мол. % залишків терефталевої кислоти, похідних терефталевої кислоти, нафталін-2,6-дикарбонової кислоти, похідних нафталін-2,6-дикарбонової кислоти або їх сумішей; і

(іі) гідроксильний компонент, що включає щонайменше 80 мол. % залишків етиленгліколю або 1,3-пропандіолу,

з розрахунку на 100 мольних процентів залишків кислотного компонента і 100 мольних процентів залишків гідроксильного компонента в поліефірному полімері.

Звичайно поліефіри, такі як поліетилентерефталат, одержують взаємодією діолу, такого як етиленгліколь, з дикарбоновою кислотою, наприклад, вільною кислотою або її C_1-C_4-діалкіловим ефіром, з одержанням ефірних мономерів і/або олігомерів, які потім піддають поліконденсації з одержанням поліефіру. В описуваному способі в реакцію можна вводити більше ніж одну сполуку, яка містить карбоксильну групу (групи) або її похідне (похідні). Всі введені в реакцію сполуки, що містять карбоксильну групу (групи) або її похідне (похідні), які стають частиною вказаного поліефірного продукту, входять в «кислотний компонент». Мольний % всіх сполук, що містять карбоксильну групу (групи) або її похідне (похідні), які присутні в продукті, складає в сумі 100. Термін «залишки» сполуки (сполук), що містить карбоксильну групу (групи) або її похідне (похідні), які є у вказаному поліефірному продукті, належить до фрагмента вказаної сполуки (сполук), який залишається у вказаному поліефірному продукті, після того як вказана сполука (сполуки) вступила в реакцію конденсації із сполукою (сполуками), що містить гідроксильну групу (групи), і потім вступила в реакцію поліконденсації з утворенням поліефірного полімерного ланцюга змінної довжини.

До складу поліефірного полімерного продукту (продуктів) може входити більше однієї сполуки, яка містить гідроксильну групу (групи) або її похідні. Всі введені в реакцію сполуки, що містять гідроксильну групу (групи) або її похідні, які стають складовою частиною вказаного поліефірного продукту (продуктів), входять в гідроксильний компонент. Мольний % всіх сполук, що містять гідроксильну групу (групи) або її похідні, які присутні у вказаному поліефірному продукті (продуктах)

складає в сумі 100. Термін «залишки» сполуки (сполук), що містить гідроксильну групу (групи) або її похідні, які є у вказаному поліефірному продукті, належить до фрагмента вказаної сполуки (сполук), який залишається у вказаному поліефірному продукті, після того як вказана сполука (сполуки) вступила в реакцію конденсації із сполукою (сполуками), що містить карбоксильну групу (групи) або її похідне (похідні), і потім вступила в реакцію поліконденсації з утворенням поліефірного полімерного ланцюга змінної довжини.

Мольний % гідроксильних залишків і залишків карбонової кислоти в продукті (продуктах) може бути визначений методом протонного ЯМР.

У іншому переважному варіанті здійснення поліефірний полімер містить:

(a) кислотний компонент, який включає щонайменше 90 мол. % або щонайменше 92 мол. %, або щонайменше 96 мол. % залишків терефталевої кислоти, похідних терефталевої кислоти, нафталін-2,6-дикарбонової кислоти, похідних нафталін-2,6-дикарбонової кислоти або їх сумішей, більш переважно терефталевої кислоти або похідних терефталевої кислоти; і

(b) гідроксильний компонент, який включає щонайменше 90 мол. % або щонайменше 92 мол. %, або щонайменше 96 мол. % залишків етиленгліколю або 1,3-пропандіолу, більш переважно етиленгліколю,

з розрахунку на 100 мольних процентів залишків кислотного компонента і 100 мольних процентів залишків гідроксильного компонента в поліефірному полімері.

Взаємодія кислотного компонента з гідроксильним компонентом в процесі одержання поліефірного полімеру не обмежена вказаними мольними співвідношеннями, оскільки при бажанні можна використати великий надлишок гідроксильного компонента, наприклад, порядку до 200 мол. % відносно 100 мол. % кислотного компонента. Однак, поліефірний полімер, одержаний такою реакцією, буде містити вказані кількості залишків ароматичної дикарбонової кислоти і залишків етиленгліколю.

Похідні терефталевої кислоти і нафталіндикарбонової кислоти включають C_1-C_4-діалкілтерефталати і C_1-C_4-діалкілнафталати, такі як диметилтерефталат і диметилнафталат.

Модифікатори можуть бути присутніми в полімері в кількості до 40 мол. % або до 20 мол. %, або до 10 мол. %, або до 8 мол. %, або до 5 мол. %, з розрахунку на 100 мольних процентів відповідного ним компонента, тобто карбонової кислоти або гідроксильної сполуки. Моно-, три- і більше функціональні модифікатори переважно присутні в полімері і/або додаються в кількостях тільки до приблизно 8 мол. % або до 4 мол. %, або до 2 мол. %, з розрахунку на 100 мольних процентів відповідного ним компонента, тобто карбонової кислоти або гідроксильної сполуки.

На доповнення до дикислотного компонента, наприклад, терефталевої кислоти, похідних терефталевої кислоти, нафталін-2,6-дикарбонової кислоти, похідних нафталін-2,6-дикарбонової кислоти або їх сумішей, кислотний компонент (компоненти) поліефірів за даним винаходом може включати один або декілька додаткових модифікаторів на основі сполук карбонових кислот. Такі додаткові модифікатори на основі сполук карбонових кислот включають сполуки монокарбонових кислот, сполуки дикарбонових кислот і сполуки, які містять більшу кількість карбоксильних груп. Приклади включають ароматичні дикарбонові кислоти, які переважно містять від 8 до 14 атомів вуглецю, аліфатичні дикарбонові кислоти, які переважно містять від 4 до 12 атомів вуглецю, або циклоаліфатичні дикарбонові кислоти, які переважно містять від 8 до 12 атомів вуглецю. Більш конкретними прикладами модифікаторів на основі дикарбонових кислот, застосовних як складова частина кислотного компонента (компонентів), є фталева кислота, ізофталева кислота, нафталін-2,6-дикарбонова кислота, циклогексан-1,4-дикарбонова кислота, циклогександіоцтова кислота, дифеніл-4,4'-дикарбонова кислота, янтарна кислота, глутарова кислота, адипінова кислота, азелаїнова кислота, себацинова кислота і т. п., причому ізофталева кислота, нафталін-2,6-дикарбонова кислота і циклогексан- 1,4-дикарбонова кислота є найбільш переважними. Потрібно розуміти, що застосування ангідридів, складних ефірів і хлорангідридів вказаних кислот включено в термін «карбонова кислота». Також для модифікації поліефіру можливе застосування розгалужувальних агентів, які містять три карбоксильні групи, і сполук, які містять більшу кількість карбоксильних груп, нарівні з монокарбоновими кислотами, що служать для припинення росту ланцюга.

На доповнення до гідроксильного компонента, що включає етиленгліколь, гідроксильний компонент поліефіру за даним винаходом може включати додаткові модифікатори, такі як моноооли, діоли або сполуки, які містять більшу кількість гідроксильних груп. Приклади модифікаторів на основі гідроксилвмісних сполук включають циклоаліфатичні діоли, які переважно містять від 6 до 20 атомів вуглецю, і/або аліфатичні діоли, які переважно містять від 3 до 20 атомів вуглецю. Більш конкретні приклади таких діолів включають діетиленгліколь; триетиленгліколь; 1,4-циклогександиметанол; пропан-1,3-діол; бутан-1,4-діол; пентан-1,5-діол; гексан-1,6-діол; 3-метилпентандіол-(2,4); 2-метилпентандіол-(1,4); 2,2,4-триметилпентандіол-(1,3); 2,5-етилгександіол-(1,3); 2,2-діетилпропандіол-(1,3); гександіол-(1,3); 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; і 2,2-біс(4-гідроксипропоксифеніл)пропан. Поліефірний полімер переважно може містити як модифікатори такі співмономери, як ізофталева кислота, 2,6-нафталіндикарбонова кислота, 1,4-циклогександиметанол і діетиленгліколь.

Поліефірна композиція може включати суміші поліалкілентерефталатів і/або поліалкіленнафталатів з іншими термопластичними полімерами, такими як полікарбонат (PC) і поліаміди. Поліефірні полімери переважно повинні складати основну

частину поліефірної композиції, більш переважно їх кількість повинна складати щонайменше 80 мас. % або щонайменше 95 мас. % і найбільш переважно 100 мас. %, з розрахунку на масу термопластичних полімерів (виключаючи масу наповнювачів, неорганічних сполук або частинок, волокон, добавок для збільшення ударної міцності або інших полімерів, які можуть утворювати дискретну фазу). Також переважно, щоб поліефірні полімери не містили яких-небудь наповнювачів, волокон або добавок для збільшення ударної міцності, або інших полімерів, які утворюють дискретну фазу.

У одному з варіантів здійснення композиція містить в своєму складі менше 60 мас. % або менше 40 мас. %, або менше 20 мас. %, або менше 10 мас. %, або менше 5 мас. % поліефірного полімеру, переробленого після використання споживачем ("PCR"), з розрахунку на загальну масу поліефірних полімерів, або взагалі не містить вказаного полімеру. У іншому варіанті здійснення композиція містить PCR в кількості від нуля до 60 мас. % або до 40 мас. %, або до 20 мас. %, або до 10 мас. % з розрахунку на загальну масу поліефірних полімерів.

Поліефірна композиція за даним винаходом також містить залишки алюмінію. Залишки алюмінію являють собою фрагменти молекул, що залишаються в розплаві полімеру після додавання атомів алюмінію в процес одержання поліефірного полімеру, причому міра окислення, морфологічний стан, структурний стан або хімічний стан сполуки алюмінію, що додається, або присутнього в композиції залишку не обмежуються. Залишок алюмінію може бути у формі, ідентичній сполуці алюмінію, доданій до реакції, що проходить в розплаві, але звичайно ця форма буде іншою, оскільки алюміній бере участь у прискоренні реакції поліконденсації. Під термінами «атоми алюмінію» або «алюміній» розуміють наявність алюмінію в поліефірному полімері, визначену за допомогою будь-якої придатної методики аналізу, незалежно від міри окислення алюмінію. Придатні методики виявлення наявності алюмінію включають оптичну емісійну спектроскопію з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OES). Концентрація атомів алюмінію виражається в частинах на мільйон з розрахунку на масу полімеру. Термін «метал» не має на увазі конкретної міри окислення.

Алюміній може бути доданий в розплав (спосіб додавання не обмежується і включає додавання сполуки алюмінію в місткість для змішування каталізатора або в розплав і подачу в реактор з розплавом або в труби, що з'єднують реактори) у вигляді сполуки (яка включає сіль або комплекс) або у вигляді металу, за умови, що зрештою він виявляє активність як каталізатор на стадії поліконденсації або сам по собі, або в комбінації з атомами або сполуками лужних металів або лужноземельних металів. Оксиди алюмінію не включені в поняття «сполука алюмінію» або «металевий алюміній», оскільки вони нерозчинні і мають незначну, якщо взагалі присутню, каталітичну активність в розплаві полімеру. Бажано вибирати сполуку алюмінію, яку можна розчинити в розріджувачі або носії, який є летким і/або здатний вступати в реакцію з інгредієнтами, які утворюють поліефір. Придатні рідкі реакційноздатні носії можуть мати будь-яку молекулярну масу, наприклад, що знаходиться в діапазоні від 62 до 10000 г/моль. Сполуки алюмінію можна також додавати у вигляді зависей або суспензій в рідині, яка є леткою і/або здатна вступати в реакцію з інгредієнтами, які утворюють поліефір. Також можна додавати алюміній в розплав шляхом змішування сполуки алюмінію з розплавом поліефірного полімеру у придатному екструдері або іншому агрегаті з одержанням концентрату, а потім, переважно, розплавляючи концентрат і застосовуючи його як розплавлену сировину для полімеризації в фазі розплаву. Переважним способом додавання сполук алюмінію є додавання в місткість для змішування каталізатора, яка є частиною обладнання для одержання поліефіру в розплаві. Переважно, місткість для змішування каталізатора містить також сполуку лужного металу або сполуку лужноземельного металу, або лужну сполуку, а також придатний розчинник. Переважним розчинником є етиленгліколь. Вихідні каталітичні компоненти, тобто сполуку алюмінію і сполуку лужного або лужноземельного металу, або лужну сполуку, нагрівають до такої температури і протягом такої кількості часу, щоб викликати первинне розчинення. Придатними є діапазони температур від 110 до 140°C або від 115 до 135°C, при нагріванні протягом від однієї до чотирьох годин. Продування азотом може звести до мінімуму появу забарвлення розчину або суміші, якщо забарвлені домішки є проблемою. Швидкість продування азоту повинна бути достатньою для видалення летких сполук, які взаємодіють з утворенням забарвлених домішок, наприклад, від 0,5 до 3 стандартних кубічних футів за хвилину або від 1 до 2 ст.куб.фут./хв. Щоб зберегти або поліпшити розчинність, доцільно зберігати розчин або суміш при температурі від 115 до 135°C в струмені азоту. Вміст місткості для змішування каталізатора може бути перенесений в місткість для подачі каталізатора, яка може використовуватися для введення розчину або суміші в розплав при виробництві поліефіру.

Сполуки алюмінію за даним винаходом є каталітично активними. Щоб визначити, якщо це бажано, чи є сполука алюмінію каталітично активною, вимірюють, збільшується чи ні швидкість реакції, або чи збільшується значення It.V. щонайменше на 0,1 дл/г при вимірюванні від вихідного значення в діапазоні від 0,2 до 0,4 дл/г і через 1 годину при температурі 280°C і тиску 0,8 мм рт.ст. при відповідному перемішуванні, або через 1 годину при будь-якому бажаному наборі умов проведення реакції і використанні концентрації, бажаної для проведення реальних реакцій. Переважно, вибрана сполука алюмінію повинна мати достатню каталітичну активність, таку, щоб швидкість реакції зростала або значення It.V. збільшувалося щонайменше на 0,2 дл/г при вимірюванні від вихідного значення в діапазоні від 0,2 до 0,4 дл/г через 1 годину при температурі 280°C і тиску 0,8 мм рт.ст. при відповідному перемішуванні, або через 1 годину при будь-якому бажаному наборі умов проведення реакції і використанні концентрації, бажа-

ної для проведення реальних реакцій. Переважно, щоб каталітичну активність сполук алюмінію перевіряли в присутності будь-яких інших компонентів каталізатора, який буде використовуватися при проведенні реальних реакцій, але за відсутності інших каталітично активних сполук, які не будуть використовуватися.

Переважні сполуки алюмінію включають сполуки алюмінію з щонайменше одним органічним замісником. Ілюстративні приклади придатних сполук включають сполуки формули:

$Al[OR]_a[OR']b[OR'']_c[R''']_d$,

де R, R', R'' незалежно являють собою алкільну групу, арильну групу, ацильну групу або водень, де переважно щонайменше одна з груп R, R', R'' і R''' не є воднем, R''' являє собою аніонну групу і a, b, c, d незалежно являють собою 0 або цілі позитивні числа, і сума a+b+c+d дорівнює 3 або не перевищує 3.

Придатні приклади сполук алюмінію включають солі алюмінію і карбонових кислот, такі як ацетат алюмінію, бензоат алюмінію, лактат алюмінію, лаурат алюмінію, стеарат алюмінію, алкоголяти алюмінію, такі як етилат алюмінію, ізопропілат алюмінію, три-н-бутилат алюмінію, три-трет-бутилат алюмінію, моно-втор-бутоксіалюмінійдіізопропілат, а також хелатні сполуки алюмінію, в яких алкоксигрупа алкоголяту алюмінію частково або повністю заміщена хелатоутворювальними агентами, такими як алкілацетоацетат або ацетилацетон, наприклад, етилацетоацетат-алюміній-діізопропілат, трис(етилацетоацетат) алюмінію, алкілацетоацетат-алюміній-діізопропілат, моноацетилацетат-біс(етилацетоацетат) алюмінію, трис(ацетилацетат) алюмінію, ацетилацетонат алюмінію.

З числа алюмінієвих сполук переважними є основні солі алюмінію і карбонових кислот і алкоголяти алюмінію. Основні солі алюмінію і карбонових кислот включають одноосновні і двоосновні сполуки. Застосовуваний основний ацетат алюмінію може бути або діацетатмоногідроксисполукою, або моноацетатдигідроксисполукою, або їх сумішшю. Зокрема, основний ацетат алюмінію і ізопропоксид алюмінію є переважними сполуками алюмінію. Стабілізація основного ацетату алюмінію борною кислотою в деяких обставинах може збільшити його розчинність. Найбільш бажаним є ізопропоксид алюмінію.

Додають таку кількість атомів алюмінію, щоб здійснити поліконденсацію. Переважні кількості ефективні для поліконденсації з достатньою швидкістю. Достатньою швидкістю є швидкість, при якій лінія по виробництву поліефіру може експлуатуватися і все ще повертати вартість капіталу. Більш переважно, достатньою швидкістю є швидкість, яка досягається при вмісті Sb 250 ч./млн. або більш висока. Кількість алюмінію, присутнього в поліефірному полімері, як правило, знаходиться в діапазоні від щонайменше 3 ч./млн. або щонайменше 5 ч./млн., або щонайменше 8 ч./млн., або щонайменше 10 ч./млн., або щонайменше 15 ч./млн., або щонайменше 20 ч./млн., або щонайменше 30 ч./млн. і до приблизно 150 ч./млн., або до приблизно 100 ч./млн., або до приблизно 75 ч./млн., або до приблизно 60 ч./млн. Al з розрахунку на масу полімеру. Збільшення мольного відношення лужного або лужноземельного металу до алюмінію (M:Al) збільшує швидкість; отже низький вміст Al може дати достатню швидкість при значенні відношення M:Al від помірного до високого, в той же час приводячи до низької швидкості при низькому значенні мольного відношення M:Al.

При великих завантаженнях каталізатора розчинність каталізаторів в поліефірі може являти собою певну проблему. Пізнє додавання сполуки фосфору зменшує рівень помутніння. У варіантах застосування, для яких важлива прозорість, уникають високих завантажень каталізатора. Переважний діапазон вмісту алюмінію складає від 5 ч./млн. до 60 ч./млн. Інші придатні кількості включають від 7 або від 10 ч./млн. і до 60 ч./млн. або до 40 ч./млн., або до 30 ч./млн. Al.

Залишки лужних або лужноземельних металів являють собою атоми лужних або лужноземельних металів, присутні в поліефірних полімерах в будь-якій формі або мірі окислення, або, якщо застосовують лужну сполуку, залишки лужної сполуки, присутні в розплаві полімеру або в кінцевому полімері, або у виробі. Їх міри окислення або кінцеві фізичні, морфологічні, структурні або хімічні стани не обмежуються. Терміни «лужний метал» або «лужноземельний метал», або «метал» включають атоми в їх вихідному стані або в мірі окислення, відповідній допустимим валентностям в групі періодичної системи елементів. Хімічна форма лугу при додаванні також не обмежується. Луг може бути доданий у вигляді сполуки металу, металоорганічної сполуки або у вигляді сполуки, яка не містить метал. Подібним чином, при додаванні не обмежується хімічна форма сполуки лужноземельного металу або лужного металу.

Лужні метали і лужноземельні метали включають метали групи IA і групи IIA періодичної системи елементів, включаючи, але не обмежуючись перерахованими, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr і переважно Li, Na або K. Якщо в першу чергу важливі високі швидкості і чистота, найбільш переважним є Li. Якщо в першу чергу важливе забарвлення, найбільш переважним є Na. Вказані метали можна додавати в розплав у вигляді сполук металів (які включають комплекси або солі) з протиіонами, причому з них найбільш переважними є гідроксиди, карбонати і карбонові кислоти.

Іншими придатними лужними сполуками є сполуки, згадані в USP 6156867, зміст якого повністю включений в дану заявку шляхом посилання. Ці сполуки включають третинні аміни і сполуки четвертинного амонію. Бажано вибирати такі конкретні аміни, які не додають полімеру додаткової жовтизни.

Відношення кількості молів лужного металу або молів лужноземельного металу, або молів лугу до кількості молів алюмінію (M:Al MR) звичайно складає в межах від щонайменше 0,1 або щонайменше 0,25, або щонайменше 0,5, або щонайменше 0,75, або щонайменше 1, або щонайменше

2 аж до приблизно 75, до приблизно 50, до приблизно 25, до приблизно 20, до приблизно 15, до приблизно 10 або до приблизно 8, або до приблизно 6, або до приблизно 5. Для визначення використовуваної кількості і молярного відношення в конкретному випадку враховують бажану швидкість реакції, колір, прозорість і швидкість утворення АА, які виявляються в кінцевому полімері.

Якщо вміст алюмінію в поліефірі складає від 10 до 60 ч./млн. з розрахунку на масу поліефірного полімеру, бажано, щоб значення M:Al MR складало в межах від 0,5:1 до 6:1 або від 1:1 до 5:1. Якщо вміст алюмінію складає в межах від 3 ч./млн. до менше ніж 10 ч./млн., то значення M:Al MR може складати від більше ніж 6:1 до 75:1, особливо, якщо М являє собою Li. Якщо вміст алюмінію складає в межах від більше ніж 60 ч./млн. до 100 ч./млн., значення M:Al MR може бути таким низьким, як від 0,1:1 до менше ніж 0,5:1, особливо, якщо М являє собою Li.

Високі завантаження каталізатора можуть впливати на розчинність каталізаторів в розплавленому поліефірному полімері, що, в свою чергу, може збільшувати рівень каламутності полімеру. Однак, вигідна особливість одного з варіантів здійснення даного винаходу полягає в тому, що пізнє додавання дезактиватора скорочує рівень каламутності навіть при високих завантаженнях каталізатора. Отже, в даному винаході розроблена поліефірна композиція, яка містить атоми фосфору і має вміст металу щонайменше 35 ч./млн., щонайменше 45 ч./млн., щонайменше 60 ч./млн., або щонайменше 70 ч./млн., або щонайменше 80 ч./млн., або щонайменше 90 ч./млн., розрахований як відношення загальної маси алюмінію, лужноземельних металів і лужних металів до маси поліефірного полімеру. Бажано, щоб кількість фосфору, розрахована як відношення кількості молів фосфору до загальної кількості молів всіх каталітично активних металів (P:M MR), знаходилася в діапазоні від 0,25:1 до 3:1, де загальна кількість молів використовуваних каталітично активних металів є сумою кількості молів алюмінію, молів лужних металів, якщо вони присутні в полімері, і лужноземельних металів, якщо вони присутні, а також кількості молів будь-яких інших каталітично активних металів. Більш бажаною є кількість фосфору, відповідна значенню P:M MR в діапазоні від 0,5:1 до 1,5:1. Звичайні кількості атомів фосфору повинні складати щонайменше 30 ч./млн. або щонайменше 50 ч./млн., або щонайменше 100 ч./млн. Значення каламутності розчинів цих полімерів при високих завантаженнях каталізаторів можуть становити 30 ntu (нефелометричних одиниць каламутності) або менше або 20 ntu або менше, або 15 ntu або менше, або 10 ntu або менше. Відносне зменшення каламутності за рахунок додавання сполуки фосфору на пізньому етапі становить 40% або більше або 50% або більше, або 60% або більше, відносно того ж полімеру, виготовленого без додавання фосфору.

Маса алюмінію і лужноземельного металу або лужного металу може бути виміряна при додаванні до розплаву або за допомогою аналітичних методик для визначення кількості металів в кінцевому полімері або виробі. Придатні способи визначення наявності алюмінію і лужних металів або лужноземельних металів включають оптичну емісійну спектроскопію з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OES). Хоч рентгенівська флуоресцентна спектроскопія (XRF) є придатним способом визначення деяких лужноземельних металів і деяких лужних металів, вона не придатна для визначення алюмінію в низьких концентраціях, аналогічних концентраціям, присутнім в описуваних поліефірах. Концентрація лужноземельних металів або лужних металів виражається в частинах на мільйон атомів металів з розрахунку на масу полімеру.

Алюміній і лужні або лужноземельні метали можуть бути додані у вигляді розчину, тонкої дисперсії, пасти, суспензії або в чистому вигляді. Переважно їх додають у вигляді рідини, розплаву або легко сипких твердих речовин, які здатні плавитися. Більш переважно їх додають у вигляді рідини і, зокрема, у вигляді рідкого розчину або дисперсії.

Продукт реакції сполуки алюмінію і сполуки лужного або лужноземельного металу або лугу з місткості для змішування каталізатора бажано додавати на початку поліконденсації (наприклад, по завершенні щонайменше 90% етерифікації або в перші 30 хвилин реакцій поліконденсації).

Щоб уникнути потенційно небажаних побічних реакцій між алюмінієвим каталізатором і водою, яка утворюється в зоні етерифікації і може інгібувати або дезактивувати алюмінієвий каталізатор і, тим самим, сповільнювати швидкість поліконденсації, бажано в ще одному варіанті здійснення додавати сполуки алюмінію після того, як реакція етерифікації в основному закінчилася, або ж на початку або в процесі поліконденсації. У ще одному варіанті здійснення щонайменше 75% або щонайменше 85%, або щонайменше 95% реакції етерифікації (по мірі перетворення) проводять без додавання сполук алюмінію. Бажано додавати сполуку алюмінію, а також сполуку лужного або лужноземельного металу в один і той же час або приблизно в один і той же час. Найбільш бажано попередньо змішати і нагріти сполуку алюмінію і сполуку лужного або лужноземельного металу, наприклад, в місткості для змішування каталізатора, перед додаванням в розплав, що знаходиться в лінії для виробництва поліефірних полімерів.

Якщо бажано, в суміші можуть бути присутніми інші каталітичні метали. Наприклад, в поєднанні з каталізаторами на основі алюмінію і лужноземельних або лужних металів можна застосовувати Mn, Zn, Sb, Co, Ti і Ge каталізатори. Переважно поліефірний полімер одержують без додавання кобальту до реакції в розплаві, оскільки переважними є фарбувальні речовини органічного походження. Можна застосовувати титановий каталізатор, зокрема, якщо виробництво полімерів в розплаві включає реакції переетерифікації. Титанові каталізатори додають в кількостях, які збільшують It.V. розплаву поліефіру щонайменше на 0,3 дл/г, якщо вони не дезактивовані, в умовах, що застосовуються для виробництва поліефірного полімеру.

Як правило, титановий каталізатор, що додається під час реакції переетерифікації, повинен

бути дезактивований перед поліконденсацією одержаної суміші олігомерів, оскільки, залишаючись необробленим перед поліконденсацією, титановий каталізатор буде сильно знебарвлювати полімер за рахунок своєї високої активності, яка включає побічні реакції. Однак, якщо це бажано, невеликі кількості активного титанового каталізатора можуть бути присутніми в каталітичній системі за даним винаходом. У випадку застосування титанового каталізатора його кількість, як правило, знаходиться в діапазоні від 2 ч./млн. до 15 ч./млн., з розрахунку на масу полімеру. У комбінації з каталітичною системою за даним винаходом можна також використовувати каталізатори на основі сурми. Кількість сурми може складати в межах від 20 ч./млн. до 250 ч./млн. Через проблеми, пов'язані з утворенням АА, переважно, щоб кількість сурми складала не більше ніж 125 ч./млн. з розрахунку на масу полімеру. Може виявитися необхідним збільшити кількість дезактиватора або сполуки фосфору, якщо крім алюмінію, лужноземельних металів або лужних металів присутні і інші каталітичні метали.

Переважно поліефірний полімер одержують без додавання титану, кобальту або сурми в розплав, в якому відбувається реакція. Більш переважно поліефірний полімер одержують без додавання яких-небудь каталітично активних металів або сполук металів в реакцію в розплаві, крім системи алюміній/лужний метал або лужноземельний метал, або луг (наприклад з метою визначення, чи є сполуки каталітично активними, якщо вони збільшують швидкість реакції або збільшують It.V. щонайменше на 0,1 дл/г в порівнянні з вихідним значенням від 0,2 до 0,4 дл/г через 1 годину при 280°С і тиску 0,8 мм рт.ст. при перемішуванні). Однак, потрібно розуміти, що один або декілька металів, таких як кобальт або марганець, найвірогідніше будуть присутні в розплаві в незначних кількостях, оскільки вони будуть надходити у вигляді домішок з терефталевою кислотою, одержаною в процесі рідкофазового окислення, каталізованого металом. Домішки металу, присутні у вихідній сировині, що надходить для полімеризації в розплаві, не розглядаються як метали, що додаються до розплаву.

Поліефірний полімер містить також дезактиватор каталізатора. Під дезактиватором каталізатора мається на увазі сполука, яка здатна щонайменше частково дезактивувати або інгібувати активність каталітичної системи. Сполука здатна щонайменше частково дезактивувати каталітичну систему, якщо шляхом її додавання при даному вмісті, і тільки для тестування ефективності сполуки при даному вмісті, виконується одна або обидві наступних умови: а) швидкість твердофазної поліконденсації в реальних умовах проведення реакції зменшується відносно того ж полімеру без дезактиватора («випадок відсутності добавки»), і/або b) у випадку, якщо додавання було зроблене раніше, зменшується швидкість поліконденсації в розплаві в реальних умовах проведення реакції до досягнення постійного цільового значення It.V., тобто протікання реакції до досягнення цільового значення It.V. займає більше часу, або ж значення It.V. полімеру зменшується при постійному часі відносно випадку, коли добавка відсутня. Переважно, дезактиватор каталізатора також зменшує швидкість утворення АА при плавленні частинок відносно випадку, коли добавка відсутня, щоб зменшити внесок утворення АА в загальний рівень АА у відлитому виробі, такому як преформа, відносно випадку відсутності добавки, і більш переважно при плавленні частинок, що мають It.V. щонайменше 0,72 дл/г, одержаних при полімеризації в розплаві.

Дезактиватор каталізатора додають в кінці способу одержання полімеру в розплаві для обмеження активності каталітичної системи під час подальших стадій формування з розплаву, під час яких, в іншому випадку, каталітична система каталізувала б перетворення попередників ацетальдегіду, присутніх в полімерних частинках, на ацетальдегід і/або каталізувала б утворення більшої кількості попередників АА і їх подальше перетворення на АА. Якщо залишити полімер без обробки, він мав би високу швидкість утворення ацетальдегіду під час екструзії або лиття під тиском, що сприяло б збільшенню рівнів АА в готовому виробі, виготовленому з розплаву полімеру. Стабілізатор або дезактиватор також може допомогти термічній стабілізації полімерного розплаву в кінці поліконденсації в розплаві і під час повторного плавлення, яке має місце, наприклад, під час формування виробів з розплаву, без чого відбувалося б більше число реакцій, які приводять до розщеплення полімерного ланцюга в розплаві з високою в'язкістю, що приводить до утворення більшої кількості попередників АА і, зрештою, більшої кількості АА. Крім зниження швидкості утворення попередників АА і самого АА, стабілізатор або дезактиватор може поліпшувати стійкість полімеру до гідролізу. Будь-які побічні реакції, щонайменше частково каталізовані каталітичною системою поліконденсації, можуть викликати менше проблем, якщо каталітична система поліконденсації щонайменше частково дезактивована. Дезактиватор каталізатора не додають разом із сполуками алюмінію або сполуками лужного металу, або лужноземельного металу, або лугами, також його не додають на початку поліконденсації, оскільки він інгібував би каталітичну активність металевих каталізаторів і, отже, швидкість поліконденсації. Однак потрібно помітити, що не всі типи або форми сполук фосфору є дезактиваторами, і, якщо вони не є такими, їх можна при бажанні додавати разом з каталізатором або на початку поліконденсації.

Придатними дезактивуючими сполуками переважно є фосфоровмісні сполуки. Сполуки фосфору містять один або декілька атомів фосфору. Переважними є триефіри фосфорної кислоти, кислотні сполуки фосфору або їх ефірні похідні, а також солі амінів і кислотних сполук, що містять фосфор. Кислотні сполуки фосфору включають щонайменше одну групу оксикислоти, тобто щонайменше один атом фосфору зв'язаний з киснем подвійним зв'язком і зв'язаний простим зв'язком щонайменше з одним гідроксилом або групою ОН. Кількість кислотних груп збільшується разом з кількістю гідроксильних груп, зв'язаних з атомом

фосфору, який, в свою чергу, зв'язаний подвійним зв'язком з киснем.

Конкретні приклади сполук фосфору включають фосфорну кислоту, пірофосфорну кислоту, фосфористу кислоту, поліфосфорну кислоту, карбоксифосфонову кислоту, алкілфосфонову кислоту, похідні фосфонової кислоти і кожну з їх кислих солей і кислих ефірів і похідних, включаючи кислі складні ефіри фосфорної кислоти, такі як складні моно- і діефіри фосфорної кислоти, і не кислі складні ефіри фосфорної кислоти (наприклад, складні триефіри фосфорної кислоти), такі як триметилфосфат, триетилфосфат, трибутилфосфат, трибутоксіетилфосфат, трис(2-етилгексил)фосфат, олігомерні триефіри фосфорної кислоти, триоктилфосфат, трифенілфосфат, тритолілфосфат, (трис)етиленглікольфосфат, триетилфосфоноацетат, диметилметилфосфонат, тетраізопропілметилендифосфонат, моно-, ди- і триефіри фосфорної кислоти з етиленгліколем, діетиленгліколем або 2-етилгесанолом, або суміші перерахованих сполук. Інші приклади включають дистеарилпентаеритритдифосфіт, моно- і дигідрофосфати, фосфіти, деякі неорганічні сполуки фосфору, які переважно розчинні в розплаві полімеру, (поліетилен)гідрофосфати і силілфосфати. Каламутність розчинів частинок полімеру або відлитих виробів є однією з ознак недостатньої розчинності або обмеженої розчинності добавки в розплаві полімеру. Розчинні добавки з більшою імовірністю дезактивують/стабілізують каталітичну систему.

Інші сполуки фосфору, які можуть бути додані, включають солі амінів і кислотних сполук фосфору. Аміни можуть бути циклічними або ациклічними, можуть бути мономерними, олігомерними або полімерними, і їх потрібно вибирати таким чином, щоб мінімізувати каламутність і/або добитися максимальної розчинності, якщо це є обмеженням. Органічними складовими аміну в принципі можуть бути будь-які органічні групи. Придатні аміак і родинні сполуки, наприклад, гідроксид амонію.

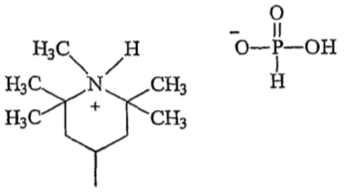
Придатні органічні групи аміну включають лінійні і розгалужені алкіл, циклоалкіл, арил, аралкіл, алкарил, гетероарил і т. п. Кожний з цих типів органічних груп може бути незаміщеним або заміщеним, наприклад, гідрокси, карбокси, алкокси, галогеном і подібними групами. Органічні групи можуть також містити карбонатні, кето, ефірні і тіоефірні зв'язки, а також аміди, складні ефіри, сульфоксиди, сульфони, епокси і т. п. Наведений перелік є ілюстративним, а не обмежувальним.

Переважними амінами є циклічні аміни, що містять 5-7-членне кільце, переважно шестичленне кільце. Ці кільця можуть складати єдиний «мономерний» фрагмент або ж можуть бути частиною більш великого олігомеру або полімеру.

Переважними циклічними амінами є просторово утруднені аміни, які містять органічні групи, заміщені в положеннях кільця, сусідніх з кільцевим азотом. Кільцевий азот сам по собі також може бути заміщений, наприклад, алкілом, арилом, аралкілом, алкарилом і іншими групами. Просторово утруднені аміни можуть також включати частину олігомерного фрагмента або полімерного фрагмента.

Іншим типом переважних амінів є амінокислоти. Особливо переважними є амінокислоти, температура розкладання яких дорівнює або перевершує температури полімеризації. Можуть бути використані L-енантіомери, D-енантіомери або будь-які їх суміші, включаючи рацемічні суміші. Аміногрупа і карбоксильна група не повинні бути приєднані до одного і того ж атома вуглецю. Амінокислоти можуть бути альфа-, бета- або гамма-амінокислотами. Можна використовувати заміщені амінокислоти. Особливо переважними є амінокислоти, які мають деяку розчинність у воді, оскільки це дозволяє здійснювати синтез їх солей у воді, тобто без застосування VOC (летких органічних сполук).

Придатні аміни містять щонайменше один атом азоту, здатний утворювати сіль з фосфоровмісною кислотою. У просторово утруднених амінах, що містять, наприклад, N-алкіловані піперидинільні фрагменти, в утворення солей може включатися піперидинільний атом азоту, утворюючи частинки, показані нижче (але не обмежуючись ними):



(V)

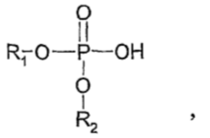
Якщо в амінній сполуці є один атом азоту, який здатний утворювати сіль, то на моль аміну використовують один моль фосфоровмісної кислоти. Якщо в амінній сполуці є два або декілька атомів азоту, які здатні утворювати солі, то на моль аміну можна використовувати два або декілька молів кислоти, аж до такої кількості кислоти, яка дозволяє одержати солі, що не мають нейтралізованих атомів азоту, або трохи більше вказаної кількості.

Карбоксильна група амінокислоти дає можливість включення амінної групи солі в поліефірний ланцюг. Включення в поліефірний ланцюг повинно приводити до меншої леткості і меншої екстрагованості. Включення в поліефірний ланцюг може бути також здійснене, якщо фрагмент солі, що містить амін, містить гідроксильну і/або карбоксильну групу. Якщо є тільки одна карбоксильна або гідроксильна група, то вказана сіль може служити як ланка, яка завершує ланцюг. Якщо є в загальній складності 2 або більше реакційноздатних груп (карбоксилу або гідроксилу), то вказана сіль може не у всіх випадках знаходитися в кінці ланцюга. Включення в поліефірний ланцюг також можливе і для фосфоровмісної частини солі. Наприклад, фосфорна кислота може взаємодіяти з гідроксильними сполуками з утворенням складних ефірів фосфорної кислоти. Кінцем ланцюга поліефіру часто є гідроксіетильна кінцева група. Фосфорна кислота часто може вбудовуватися в середину поліефірного ланцюга.

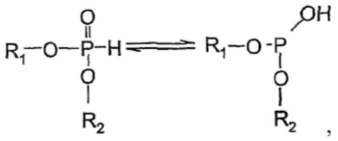
Попередником фосфорного фрагмента фосфоровмісної солі може бути будь-яка оксикислота фосфору, включаючи, але не обмежуючись перерахованим, гіпофосфористу кислоту, фосфористу кислоту, фосфорну кислоту, поліфосфорну кислоту, поліфосфористу кислоту, пірофосфорну кислоту, фосфінову кислоту, фосфонову кислоту, складні моноефіри фосфорної кислоти, складні діефіри фосфорної кислоти, складні моноефіри фосфонової кислоти, складні моноефіри пірофосфорної кислоти, складні діефіри пірофосфорної кислоти, складні триефіри пірофосфорної кислоти або солі, або сполуки, які містять щонайменше один кислотний атом водню і т. д. Водень будь-якої групи OH, зв'язаної безпосередньо з групою P=O, є кислотним. Сполуки з більше ніж одним кислотним воднем можуть мати один або декілька кислотних атомів водню, заміщених органічними групами, такими як алкіл, арил, аралкіл, алкарил і т. д., простими поліефірними олігомерами, складними поліефірними олігомерами і т. д. Однак, повинен залишатися щонайменше один солеутворювальний кислотний атом водню. Оксикислоти фосфору з одним або декількома атомами водню, безпосередньо зв'язаними з групою P=O, можуть мати один або декілька з цих атомів водню, заміщених органічними групами, такими як алкіл, арил, аралкіл, алкарил і т. д. Приклади таких сполук включають, але не обмежуються перерахованими, алкілфосфонові кислоти, алкілфосфінові кислоти і діалкілфосфінові кислоти. Як і у випадку амінів, органічні групи можуть бути заміщеними.

У одному з варіантів здійснення солі одержують взаємодією однієї або декількох кислотних фосфоровмісних сполук з однією або декількома основними органічними сполуками, що містять азот, де фосфоровмісні сполуки переважно вибирають із сполук, що мають формули:

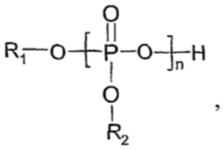
(1)



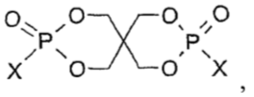
(2)



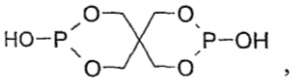
(3)



(4)



(5)



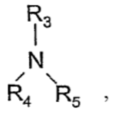
де

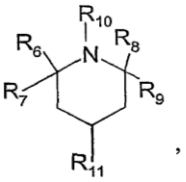
R_1 і R_2 незалежно вибрані з водню, C_1-C_{22}-алкілу, заміщеного C_1-C_{22}-алкілу, C_3-C_8-циклоалкілу, заміщеного C_3-C_8-циклоалкілу, гетероарилу і арилу;

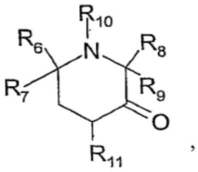
n дорівнює 2-500; і

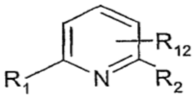
X вибраний з водню і гідрокси;

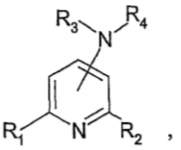
і де основні органічні сполуки, що містять азот, переважно вибрані із сполук, що мають формули:

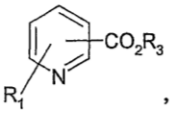
(1) 

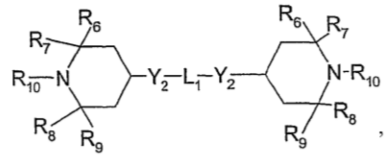
(2) 

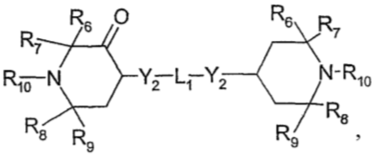
(3) 

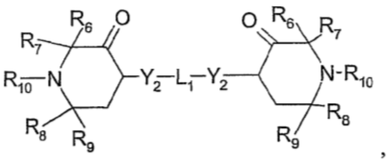
(4) 

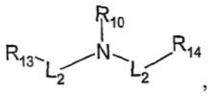
(5) 

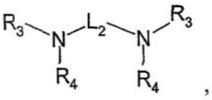
(6) 

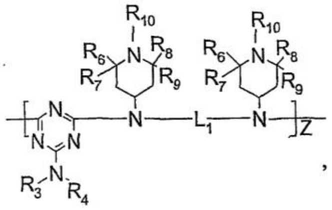
(7) 

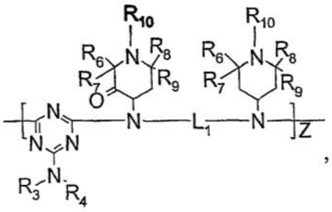
(8) 

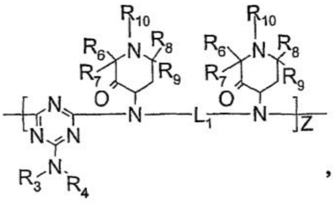
(9) 

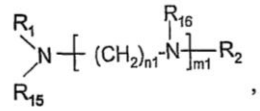
(10) 

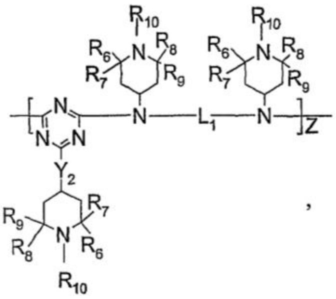
(11) 

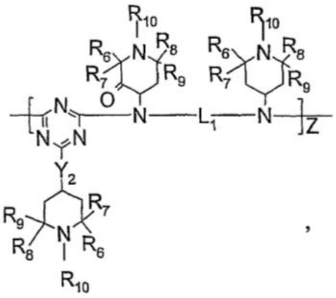
(12) 

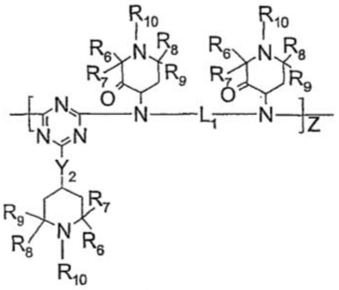
(13) 

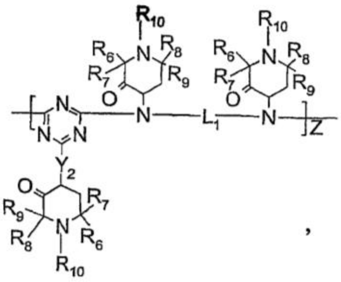
(14) 

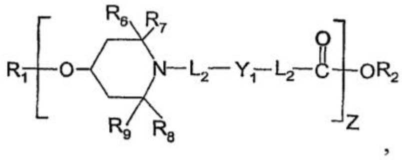
(15) ,

(16) ,

(17) ,

(18) ,

(19) ,

(20) ,

де

R_1 і R_2 незалежно вибрані 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.

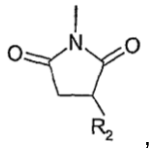
Кожний з наступних типів органічних груп може бути не заміщений або заміщений, наприклад, гідрокси, карбокси, алкокси, галогеном і/або подібними групами і будь-якою їх комбінацією. Органічні групи також можуть містити карбонатні, кето, ефірні і тіоефірні зв'язки, а також аміди, складні ефіри, сульфоксиди, сульфони, епокси і т. п. Даний перелік є ілюстративним, а не обмежувальним.

R_3, R_4 і R_5 незалежно вибрані 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, причому переважно щонайменше один з фрагментів R_3, R_4 і R_5 являє собою замісник, відмінний від водню; однак у випадку, якщо R_3, R_4 і R_5 всі являють собою водень, то переважною формою є гідроксид амонію; R_3 і R_4 або R_4 і R_5 спільно можуть являти собою двовалентну групу, яка утворює кільце з атомом азоту, до якого вони приєднані, наприклад, морфоліно, піперидино і т. п.;

R_6, R_7, R_8 і R_9 незалежно вибрані 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} вибраний 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;

R_{11} вибраний 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 сукцинімідогрупи, що має формулу:

,

де

R_2 вибраний 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 може бути розташований в положеннях 3, 4 або 5 ароматичного кільця;

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

групи $-CO_2R_3$ і R_1 можуть бути розташовані в будь-кому з положень 2, 3, 4, 5, 6 піридинового кільця азотовмісної сполуки (6);

L_1 являє собою двовалентну зв'язуючу групу, вибрану з C_2-C_{22}-алкілену; $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$; C_3-C_8-циклоалкілену; арилену або -CO-L_2-OC-;

L_2 вибраний з C_1-C_{22}-алкілену, арилену, $-(CH_2CH_2-Y_1)_{1-3}-CH_2CH_2-$ і C_3-C_8-циклоалкілену;

Y_1 вибраний з -OC(O)-, -NHC(O)-, -O-, -S-, $-N(R_1)-$;

Y_2 вибраний з -O- або $-N(R_1)-$;

R_{13} і R_{14} незалежно вибрані з $-O-R_2$ і $-N(R_2)_2$;

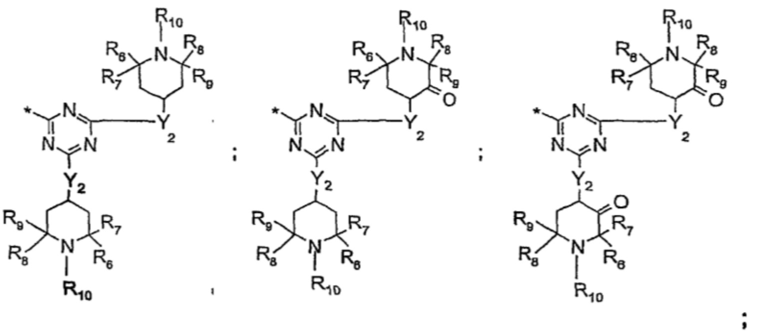
Z являє собою позитивне ціле число до приблизно 20, переважно до приблизно 6;

m1 вибране від 0 до приблизно 10;

n1 є позитивним цілим числом, вибраним від 2 до приблизно 12;

R_{15} і R_{16} незалежно вибрані з водню, C_1-C_{22}-алкілу, заміщеного C_1-C_{22}-алкілу, C_3-C_8-циклоалкілу, заміщеного C_3-C_8-циклоалкілу, гете-

роарилу, арилу і радикала А, де радикал А вибраний з наступних структур:



Структури радикала А, де * означає положення приєднання.

Переважно щонайменше один з R_{15} і R_{16} являє собою радикал А; і де відношення кількості атомів фосфору в кислотній фосфоровмісній сполуці до кількості основних атомів азоту в основній органічній сполуці складає від приблизно 0,05 до приблизно 2, переважно від приблизно 0,25 до приблизно 1,1.

Термін «C_1-C_{22}-алкіл» означає насичений вуглеводневий радикал, який містить від одного до двадцяти двох атомів вуглецю і який може мати лінійний або розгалужений ланцюг. Такі C_1-C_{22}-алкільні групи можуть являти собою метил, етил, пропіл, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, ізопропіл, ізобутил, трет-бутил, неопентил, 2-етилгептил, 2-етилгексил і т. п. Термін «заміщений C_1-C_{22}-алкіл» належить до описаних вище C_1-C_{22}-алкільних радикалів, які можуть бути заміщені одним або декількома замісниками, вибраними з гідрокси, карбокси, галогену, ціано, арилу, гетероарилу, C_3-C_8-циклоалкілу, заміщеного C_3-C_8-циклоалкілу, C_1-C_6-алкокси, C_2-C_6-алканоїлокси і т. п.

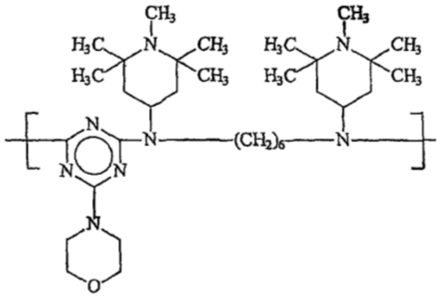
Термін «C_3-C_8-циклоалкіл» використовується для позначення циклоаліфатичного вуглеводневого радикала, що містить від трьох до восьми атомів вуглецю. Термін «заміщений C_3-C_8-циклоалкіл» використовується для детально описаного вище C_3-C_8-циклоалкільного радикала, що містить щонайменше одну групу, вибрану з C_1-C_6-алкілу, C_1-C_6-алкокси, гідрокси, карбокси, галогену і т. п.

Термін «арил» використовується для позначення ароматичного радикала, що містить 6, 10 або 14 атомів вуглецю в сполученій ароматичній кільцевій структурі, і ці радикали необов'язково заміщені однією або декількома групами, вибраними з C_1-C_6-алкілу; C_1-C_6-алкокси; фенілу і фенілу, заміщеного C_1-C_6-алкілом; C_1-C_6-алкокси; C_3-C_8-циклоалкілом; галогеном; гідрокси, карбокси, ціано, трифторметилом і т.п. Типові арильні групи включають феніл, нафтил, фенілнафтил, антрил(антраценіл) і т. п. Термін «гетероарил» використовується для опису сполучених циклічних радикалів, що містять щонайменше один гетероатом, вибраний з сірки, кисню, азоту або комбінації перерахованих атомів в поєднанні з атомами вуглецю в кількості від двох до приблизно десяти, і ці гетероарильні радикали заміщені групами, згаданими вище як можливі замісники арильного радикала. 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 і т. п.

Терміни «C_1-C_6-алкокси» і «C_2-C_6-алканоїлокси» використовуються для позначення груп -O-C_1-C_6-алкіл і -OCOC_1-C_6-алкіл, відповідно, де «C_1-C_6-алкіл» означає насичений вуглеводень, що містить 1-6 атомів вуглецю, який може мати лінійний або розгалужений ланцюг і який може бути додатково заміщений однією або декількома групами, вибраними з галогену, метокси, етокси, фенілу, гідрокси, карбокси, ацетилокси і пропіонілокси. Термін «галоген» використовується для позначення фтору, хлору, брому і йоду; однак переважними є хлор і бром.

Термін «C_2-C_{22}-алкілен» використовується для позначення двовалентного вуглеводневого радикала, який містить від двох до двадцяти двох атомів вуглецю, який може мати лінійний або розгалужений ланцюг і який може бути заміщений одним або декількома замісниками, вибраними з гідрокси, карбокси, галогену, C_1-C_6-алкокси, C_2-C_6-алканоїлокси і арилу. Термін «C_3-C_8-циклоалкілен» використовується для позначення двовалентних циклоаліфатичних радикалів, які містять від трьох до восьми атомів вуглецю і які необов'язково заміщені однією або декількома C_1-C_6-алкільними групами. Термін «арилен» використовується для позначення 1,2- 1,3- і 1,4-фениленових радикалів, які необов'язково заміщені C_1-C_6-алкілом, C_1-C_6-алкокси і галогеном.

Переважні просторово утруднені аміни містять алкілзаміщені піперидинільні фрагменти і/або триазинові фрагменти, більш переважні утруднені аміни, в яких щонайменше одна аміногрупа заміщена як триазиновим фрагментом, так і алкілзаміщеним піперидиновим фрагментом. У найбільш переважних просторово утруднених амінах фрагменти, що містять аміногрупи, зв'язані алкіленовою групою, переважно групою $(-CH_2-)_n$, де n дорівнює від 2 до 12, переважно 4-10 і найбільш переважно 6 або 8. Найбільш переважним просторово утрудненим аміном є Cyasorb® UV-3529, що містить повторювані ланки формули:



(21).

Сіль амінного компонента може бути одержана взаємодією кислотної фосфоровмісної сполуки і основної азотовмісної органічної сполуки або гідроксиду амонію придатним способом. Придатним способом є будь-яка методика, яка включає приведення в контакт кислотної фосфоровмісної сполуки з основною органічною сполукою або гідроксидом амонію. Наприклад, кислотну фосфоровмісну сполуку і основну азотовмісну органічну сполуку або гідроксид амонію можна розчинити у придатних розчинниках і розчини змішати з подальшим осадженням продукту реакції; змішування фосфоровмісної кислоти і основної органічної сполуки або гідроксиду амонію можна проводити без розчинника; і т. п.

Відношення числа кислотних груп в кислотній сполуці фосфору до числа основних атомів азоту в основній органічній сполуці або гідроксиді амонію може знаходитися в діапазоні від приблизно 0,05 до приблизно 2, переважно від приблизно 0,25 до приблизно 1,1. Композиції, які містять великий надлишок кислотних сполук фосфору, що не вступили в реакцію, можуть приводити до корозії обладнання під час виробництва поліефіру, виробництва концентрату (якщо воно має місце) або виробництва преформи.

Оскільки каталітична система, використовувана в даному винаході, може бути так легко щонайменше частково дезактивована, з'єднання фосфору, такі як повний складний ефір кислотних сполуки фосфору, наприклад, складні триефіри фосфорної кислоти, які, як було виявлено раніше, менш ефективні відносно каталізаторів на основі сурми, в цьому випадку можуть бути використані в полімерному розплаві і способі за даним винаходом. Крім того, знайдено, що сполуки фосфору, наприклад, фосфориста кислота, які спричиняють збільшення каламутності в поєднанні з каталітичними системами на основі сурми, можна використовувати як дезактиватори з каталітичними системами за даним винаходом без збільшення каламутності через відновлення металу, яке, у випадку каталітичної системи на основі сурми, надає поліефіру сірий або чорний колір.

Кількість сполуки фосфору або іншого дезактиватора каталізатора, застосовуваного в даному способі, є ефективною для зменшення кількості АА, що утворився при повторному плавленні полімеру, одержаного в розплаві, за рахунок часткової або повної дезактивації каталітичної активності комбінації вказаних (і) атомів алюмінію і (іі) атомів лужноземельного металу або атомів лужного металу, або залишків лужних сполук. Прийнятна кількість АА, що утворився при повторному плавленні, залежить від кінцевого застосування і часто від власника конкретної торгової марки напою. Преформи, використовувані для виготовлення пляшок для води, часто мають більш низький вміст АА, ніж преформи, використовувані для виготовлення пляшок для газованих безалкогольних напоїв (CSD). Наприклад, максимально допустимий рівень АА в CSD преформах може складати близько 8 ч./млн., тоді як максимально допустимий рівень АА в деяких преформах для води може складати близько 3 ч./млн. Преформи призначені для застосування як для CSD, так і для води, тобто преформи подвійного призначення, часто мають технічні умови по вмісту АА, схожі з преформами, використовуваними тільки для води. Кількість сполуки фосфору або іншого використовуваного дезактиватора каталізатора залежить від цільового вмісту в поліефірі, який, в свою чергу, залежить від кінцевого застосування і/або власника торгової марки напою. Наприклад, цільовий рівень фосфору в ПЕТ буде вище для води або для застосувань подвійного призначення, ніж для CSD-застосувань. Оскільки пізнє додавання дезактиватора каталізатора може викликати втрату It.V., повинна бути додана мінімально можлива кількість дезактиватора, яка дозволяє досягнути цільового вмісту АА у виробі для даного застосування. Якщо дезактиватор викликає корозію, то потрібно додавати мінімально можливу кількість дезактиватора для досягнення цільового рівня АА у виробі для даного застосування.

Береться до уваги загальна кількість алюмінію, лужних або лужноземельних металів, а також будь-яких інших каталітичних металів, присутніх в розплаві. Відношення кількості молів фосфору до загальної кількості молів алюмінію і лужноземельного металу і/або лужного металу (P:M MR, де М означає суму кількості молів алюмінію, кількості молів лужноземельних металів, якщо вони присутні, і кількості молів лужних металів, якщо вони присутні, і де MR означає мольне відношення) складає, як правило, щонайменше 0,1:1 або щонайменше 0,3:1, або щонайменше 0,5:1, або щонайменше 0,7:1 або щонайменше 1:1, і до приблизно 5:1 або більш переважно до приблизно 3:1, або до 2:1, або до 1,8:1 або до 1,5:1. Потрібно уникати надмірно великих кількостей сполук фосфору, щоб звести до мінімуму втрати It.V. полімеру при додаванні сполуки фосфору до розплаву поліефіру. Переважний діапазон для відношення P:M MR складає від 0,5 до 1,5.

Сполуки металів, відмінних від алюмінію, лужних металів і лужноземельних металів, також взаємодіють із сполуками фосфору. Якщо крім сполук алюмінію, лужних металів і/або лужноземельних металів присутні сполуки інших металів, які взаємодіють із сполуками фосфору, то бажано додавати надмірну кількість сполук фосфору, в порівнянні з кількістю, необхідною для досягнення цільового значення P:M MR, щоб гарантувати взаємодію або об'єднання сполук фосфору зі всіма присутніми реакційноздатними металами. У іншому варіанті здійснення даного винаходу поліефірна полімерна композиція містить атоми алюмінію в

кількості від 5 ч./млн. до 100 ч./млн. або від 7 ч./млн. до 60 ч./млн., або від 10 ч./млн. до 30 ч./млн. з розрахунку на масу поліефірного полімеру, і мольне відношення всіх лужноземельних металів і лужних металів до атомів алюмінію знаходиться в діапазоні від 0,5:1 до 6:1 або від 1:1 до 5:1, або від 2:1 до 4:1, і відношення Р:М знаходиться в межах 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, поліефірна полімерна композиція містить алюміній і щонайменше один з таких металів, як літій або натрій, або калій, або їх комбінацію. У одному з варіантів здійснення композиція містить атоми алюмінію і літію, або алюмінію і натрію.

Оскільки однією з переваг даного винаходу є легкість, з якою може бути дезактивована каталітична система, потрібно потурбуватися про те, щоб не додавати сполуки фосфору або інший дезактиватор дуже рано, оскільки це може сповільнити швидкість поліконденсації. Додавання підсумкової кількості бажаної сполуки фосфору повинно бути закінчене тільки по завершенні в основному поліконденсації або після цього, і переважно підсумкова кількість бажаної сполуки фосфору не треба додавати в розплав полімеру при одержанні полімеру в розплаві до завершення в основному реакції поліконденсації або після цього.

У варіантах здійснення даного винаходу, в яких сполуки фосфору додають в реакцію полімеризації в розплаві, під підсумковою кількістю фосфору мають на увазі підсумкову кількість фосфору, необхідного для поліефірного полімеру, що утворюється за способом одержання полімеру в розплаві або полімеру, що міститься в гранулах. Якщо бажано, частину сполуки фосфору можна додати на ранній стадії одержання полімеру в розплаві, такій як ініціація поліконденсації, за умови, що частина сполуки фосфору, відповідна підсумковій кількості, буде додана пізніше під час протікання поліконденсації або після її завершення, але до тверднення полімеру, як пояснено далі по тексту. Для досягнення максимальних швидкостей поліконденсації і/або одержання продукту, велику частину або переважно основну частину, або найбільш переважно всю кількість сполуки фосфору додають на пізній стадії полімеризації в розплаві.

Щоб звести до мінімуму втрати It.V. при додаванні значних кількостей сполук фосфору, або для подальшого зменшення потенційних втрат It.V. навіть при додаванні помірних або оптимальних кількостей сполук фосфору, бажано додавати чисту сполуку фосфору, тобто без додаткового розбавлення, наприклад, у випадку фосфорної кислоти з концентрацією 85% або більше. Якщо використовується носій, переважно, щоб він був не реакційноздатним, тобто не руйнував полімерний ланцюг і не збільшував швидкість утворення АА. Відомо, що вода, спирти, гліколі і низькомолекулярний ПЕТ руйнують полімерний ланцюг. Якщо відомі мінімальна кількість сполуки фосфору і відповідна втрата It.V., то полімеризація в розплаві може бути проведена таким чином, щоб значення It.V., одержане до дезактивації/стабілізації, було вище на таку величину It.V., втрата якої очікується, так щоб можна було досягнути цільового значення It.V.

Полімеризацію в розплаві проводять в періодичному, півперіодичному або безперервному режимі. Переважно спосіб за даним винаходом є безперервним.

У способі за даним винаходом поліефірні полімери одержують реакцією в розплаві, яка включає формування розплаву поліефірного полімеру в присутності сполуки алюмінію і сполуки лужного або лужноземельного металу, або лужної сполуки. Щонайменше частина реакції поліконденсації протікає в присутності комбінації сполуки алюмінію, сполуки лужного металу, сполуки лужноземельного металу або лужної сполуки. Нижче описані різні шляхи, якими сполуки алюмінію, сполуки лужного металу, сполуки лужноземельного металу або лужні сполуки можуть бути додані в реакційну суміш, порядок їх додавання і моменти їх додавання.

Реагенти, які є попередниками поліефірів, подають в реактор, де проводять першу стадію реакції в розплаві. Реакція етерифікації проходить шляхом прямої етерифікації або шляхом заміни ефірних залишків, яка відома також як переетерифікація. На другій стадії реакції в розплаві суміш олігомерів, яка утворилася в процесі етерифікації, піддають поліконденсації з утворенням розплаву поліефіру. Молекулярна маса розплаву в даному способі продовжує збільшуватися до досягнення бажаного IV. Каталітична система за даним винаходом застосовна в будь-якому способі полімеризації в розплаві для одержання полімерів на основі поліетилентерефталату.

Для додаткової ілюстрації суміш однієї або декількох дикарбонових кислот, переважно ароматичних дикарбонових кислот, або їх похідних, що утворюють складний ефір, а також одного або декількох діолів, таких як етиленгліколь, безперервно подають в реактор етерифікації, працюючий при температурі від приблизно 200°С до 300°С і тиску, що перевищує атмосферний тиск на величину від приблизно 1 фунта/кв.дюйм. до приблизно 70 фунтів/кв.дюйм. Час перебування реагентів в реакторі звичайно знаходиться в межах від приблизно однієї до п'яти годин. Звичайно дикарбонову кислоту(и) безпосередньо етерифікують діолом(ами) при підвищеному тиску і температурі від приблизно 240°С до приблизно 285°С. Реакцію етерифікації продовжують доти, поки не буде досягнута щонайменше 70% конверсія, але більш типово, поки не буде досягнута щонайменше 85% конверсія кислотних або складноефірних груп для одержання бажаної олігомерної суміші (по-іншому званої «мономером»).

Одержана суміш олігомерів, утворена в зоні етерифікації (яка включає безпосередньо реакцію етерифікації і реакцію обміну складноефірних залишків), містить біс(2-гідроксіетил)терефталатний (ВНЕТ) мономер, низькомолекулярні олігомери, DEG і слідові кількості води у вигляді побічного продукту конденсації, не повністю видаленого із зони етерифікації, поряд зі слідовими кількостями інших домішок, що надійшли з вихідними речовинами і/або можливо утворені за рахунок каталізованих побічних реакцій, а також інші необов'язково

додані сполуки, такі як тонери і стабілізатори. Відносні кількості BHET і олігомерних молекул будуть мінятися залежно від того, чи є взаємодія прямою реакцією етерифікації, причому в цьому випадку кількість олігомерних молекул є значною і вони навіть присутні як основні молекули, або реакцією переетерифікації, причому в цьому випадку відносна кількість BHET перевищує кількість олігомерних молекул. Воду видаляють по ходу реакції етерифікації для зміщення рівноваги у бік бажаних продуктів. Метанол видаляють по мірі протікання реакції переетерифікації диметилового ефіру дикарбонової кислоти з метою зміщення рівноваги у бік бажаних продуктів. Як правило, в зоні етерифікації мономерні і олігомерні молекули утворюються безперервно, якщо утворюються взагалі, внаслідок однієї реакції або послідовностей з декількох реакцій. Альтернативно, мономерні і олігомерні молекули в олігомерній суміші могли б утворюватися в одному або декількох реакторах періодичної дії. Однак передбачається, що в способі одержання PEN реакційна суміш буде містити мономерні молекули біс(2-гідроксіетил)-2,6-нафталату і відповідні олігомери цих молекул. Звичайно на цій стадії It.V. не піддається вимірюванню або має значення, менше 0,1 дл/г. Середня міра полімеризації розплавленої олігомерної суміші звичайно складає менше 15 і часто менше 7,0.

З іншого боку, реакція одержання олігомерної суміші переважно є некаталізованою у випадку реакції прямої етерифікації і додатково каталізованою у випадку реакції переетерифікації. Типові каталізатори реакції обміну ефірних залишків, які можуть бути використані в реакції переетерифікації, включають алкоксиди титану і дилаурати дибутилолова, сполуки цинку, сполуки марганцю, причому кожна з вказаних сполук використовується сама по собі або в комбінації з іншими. Сполуки лужних металів, такі як сполуки літію або натрію, або сполуки лужноземельних металів, таких як магній або кальцій, також можуть бути використані як каталізатори переетерифікації. Будь-які інші каталітичні речовини, добре відомі фахівцям в даній галузі техніки, також є придатними. Однак, в найбільш переважному варіанті здійснення реакція переетерифікації проходить за відсутності сполук титану. Каталізатори на основі титану, присутні під час реакції поліконденсації, негативно впливають на параметр b*, оскільки надає розплаву жовтизну. Хоч є можливість дезактивувати каталізатор на основі титану за допомогою стабілізатора після завершення реакції переетерифікації і до початку поліконденсації, в найбільш переважному варіанті здійснення бажано ліквідувати потенційну можливість негативного впливу каталізатора на основі титану на колірний параметр b* розплаву, проводячи пряму етерифікацію або реакції переетерифікації за відсутності яких-небудь добавок титановмісних сполук. Придатні альтернативні каталізатори переетерифікації включають сполуки цинку, сполуки марганцю або їх суміші.

Якщо олігомерна суміш доведена до бажаного процента конверсії кислотної або ефірної груп, її переносять із зони або реактора етерифікації в зону поліконденсації. Початок реакції поліконденсації, як правило, характеризується або більш високим температурним режимом, ніж температурний режим зони етерифікації, або помітним зниженням тиску (звичайно нижче атмосферного) в порівнянні із зоною етерифікації, або двома вказаними ознаками. Типові реакції поліконденсації проходять при температурах в діапазоні від приблизно 260°C до 300°C і при тиску нижче атмосферного, який складає від приблизно 350 мм рт.ст. до 0,2 мм рт.ст. Час перебування реагентів звичайно знаходиться в межах від приблизно 2 до приблизно 6 годин. У реакції поліконденсації виділяється значна кількість гліколю за рахунок конденсації олігомерних складноефірних молекул і по ходу реакції наростає молекулярна маса.

У деяких способах реакцію поліконденсації починають і продовжують в розплаві в зоні форполімеризації і закінчують в розплаві в зоні завершення реакцій, після чого отверджують розплав з утворенням поліефірного продукту полімеризації в розплаві, як правило, в формі кришива, гранул або в будь-якій іншій формі. Кожна зона може включати послідовність з одного або декількох різних реакторів, в яких проводять реакції в різних умовах, або ж зони можуть бути об'єднані в одному реакторі з використанням однієї або декількох підстадій, які виконуються в одному реакторі в різних умовах. Тобто стадія утворення форполімеру може включати використання одного або декількох реакторів, працюючих безперервно, одного або декількох періодичних реакторів, або навіть однієї або декількох стадій або підстадій реакції, що виконуються в одному реакторі. Час перебування розплаву в зоні завершення полімеризації відносно часу перебування розплаву в зоні форполімеризації не обмежується. Наприклад, в реакторах деяких конструкцій зона форполімеризації відповідає першій половині поліконденсації з точки зору часу реакції, в той час як зона завершення відповідає другій половині поліконденсації. У реакторах інших конструкцій співвідношення між часом перебування в зоні завершення полімеризації і в зоні форполімеризації можна регулювати до значення 1,5:1 або вище. Звичайна відмінність між зоною форполімеризації і зоною завершення полімеризації в багатьох конструкціях полягає в тому, що остання зона часто працює при більш високій температурі і/або більш низькому тиску, ніж умови в зоні форполімеризації. Як правило, кожна з вказаних зон включає один реактор або послідовність з декількох реакторів, і реактори форполімеризації або зони завершення реакції ідуть один за одним як частина безперервного способу одержання поліефірного полімеру.

У одному з варіантів здійснення температура, до якої нагрівають полімерний розплав, або температура полімерного розплаву щонайменше в частині зони поліконденсації перевищує 280°C і доходить до приблизно 290°C. У іншому варіанті здійснення температури в зоні завершення поліконденсації, на протилежність звичайній практиці, нижче 280°C, для того щоб уникнути швидкого збільшення швидкості утворення попередників AA. Тиск в зоні завершення поліконденсації може зна-

ходитися в діапазоні від приблизно 0,2 до 20 мм рт.ст. або від 0,2 до 10 мм рт.ст., або від 0,2 до 2 мм рт.ст.

Додавання сполук алюмінію і сполук лужноземельного металу або лужних сполук до реакції в розплаві можна здійснювати різними шляхами. Взагалі кажучи, сполуки алюмінію і сполуки лужноземельного металу або лужні сполуки можуть бути додані в комбінації у вигляді єдиного потоку або у вигляді окремих потоків. Сполуки лужноземельного металу або лужні сполуки і сполуки алюмінію можуть бути об'єднані разом в розчині або в дисперсії, або в суспензії в такому розчиннику як етиленгліколь, і додані у вигляді єдиного потоку.

Якщо сполуки алюмінію і сполуки лужноземельних металів або лужні сполуки перемішують і нагрівають при температурі приблизно 125°С, і достатній потік азоту виносить пари з поверхні суміші і за межі місткості для змішування, одержані суміші звичайно є майже безбарвними. Для більшості комбінацій суміш стає до деякої міри прозорою при нагріванні приблизно до 125°С, яке переважно продовжується щонайменше 0,5 години або щонайменше 1 годину і не більше 4 годин. Залежно від значення відношення Li:Al MR деякі з сумішей залишаються прозорими при охолоджуванні до кімнатних температур, тоді як інші стають суспензіями або дисперсіями. Застосування азоту в аналогічній методиці з метою утримання випаровування біля поверхні суміші приводить до одержання більш забарвленого розчину або дисперсії, або суспензії. Більш значна забарвленість каталітичного розчину, суспензії або дисперсії може привести до більшої забарвленості полімеру.

У зв'язку з цим розроблений також варіант здійснення даного винаходу, що включає суміш сполуки алюмінію і сполуки лужного металу або сполуки лужноземельного металу, або лужної сполуки, придатну для каталізу реакції поліконденсації і одержану об'єднанням однієї або декількох сполук алюмінію з однією або декількома сполуками лужного або лужноземельного металу, або лужними сполуками з утворенням суміші, і необов'язковим нагріванням суміші в присутності струменя газу, такого як інертний газ, з подальшим необов'язковим охолоджуванням суміші до кімнатної температури, наприклад, до 25°С. Якщо використовують необов'язковий струмінь азоту, то його швидкість повинна бути достатньою для видалення летких продуктів, які взаємодіють з утворенням забарвлених частинок; отже, якщо дана швидкість пропускання азоту зберігає розчин безбарвним, то ця швидкість пропускання є адекватною або достатньою. Переважна швидкість пропускання азоту складає від 0,5 до 3 ст.куб.фут./хв. Більш переважною є швидкість пропускання азоту від 1 до 2 ст.куб.фут./хв. Бажано, щоб одержана суміш не демонструвала видимого розділення фаз при стоянні протягом одного (1) тижня при кімнатній температурі. Для деяких значень відношення M:Al MR цього можна добитися використанням таких розчинників, як прості ефіри одноатомних спиртів або прості ефіри полігідроксисполук індивідуально або в комбінації з етиленгліколем, наприклад, діетиленгліколем, 2-метоксіетанолом, бутиловим ефіром етиленгліколю, 2-ізопропоксіетанолом, монофеніловим ефіром етиленгліколю, поліоксіалкіленовим поліефіром поліолу або з комбінаціями вказаних розчинників. Інші придатні розчинники, які будуть зберігати стійкість розчину каталітичної системи, що включає алюміній або лужноземельний метал, або лужний метал, включають комбінацію етиленгліколю з одноосновними або двоосновними гідроксикислотами, що містять щонайменше 3 атома вуглецю і карбоксильну групу, а також гідроксильну групу в альфа- або бета-положеннях один відносно одного через один або два атоми вуглецю, такими як молочна кислота, винна кислота, мигдалева кислота або саліцилова кислота. Альтернативно, якщо композиція утворює осад у випадку стояння при кімнатній температурі, бажано зберігати суміш гарячої в місткостях змішування і/або подачі каталізатора аж до додавання в розплав поліефіру у виробничій лінії.

Спільне додавання сполуки алюмінію і сполуки лужноземельного металу або лужного металу в розчині або дисперсії, або суспензії у вигляді єдиного потоку забезпечує перевагу, яка полягає в зменшенні кількості точок додавання.

Сполуки лужноземельного або лужного металу при бажанні можна додавати в зону етерифікації до, під час або після закінчення етерифікації, або між зоною етерифікації і зоною поліконденсації, або в момент часу, коли починається поліконденсація. У одному з варіантів здійснення сполуки лужноземельного або лужного металу додають до досягнення 50% конверсії в реакції етерифікації. У більш переважному варіанті здійснення сполуку лужноземельного або лужного металу додають між зоною етерифікації і початком поліконденсації або під час неї, або ж на початку або під час форполімеризації. Оскільки сполука лужного або лужноземельного металу, або луг діє як частина каталітичної системи поліконденсації, бажано додавати сполуку лужного або лужноземельного металу або лужну сполуку в розплав поліефіру на ранній стадії реакції поліконденсації для одержання переваги, яка полягає в скороченні часу реакції або більш високому прирості молекулярної маси. Як вказувалося вище, переважно сполуку алюмінію і сполуку лужного або лужноземельного металу, або лужну сполуку додавати в максимально близькі моменти часу, наприклад, обидва типи сполук після 90% етерифікації і до досягнення значення It.V. розплаву 0,2 дл/г або 0,1 дл/г, або до збільшення цього значення на 0,1 дл/г відносно речовини, що вийшла з останнього реактора етерифікації, або до надходження в перший реактор поліконденсації, і більш переважно сполуку алюмінію і сполуку лужного металу або лужноземельного металу, або лужну сполуку нагрівати спільно до введення в розплав в лінії виробництва поліефіру.

У способі за даним винаходом розплав поліефіру утворюється шляхом поліконденсації олігомерної суміші в присутності сполуки алюмінію. Сполуку алюмінію можна додавати на пізній стадії в зону етерифікації, до олігомерної суміші, що виходить із зони етерифікації, або на початку поліконденсації, або в поліефірний розплав під час поліконденсації і переважно, як було відмічено вище, в

зону етерифікації після щонайменше 75% конверсії. Однак, оскільки алюміній діє як частина системи, що каталізує поліконденсацію, бажано додавати алюміній в поліефірний розплав на ранній стадії реакції поліконденсації, щоб забезпечити перевагу, яка полягає в більш короткому часі реакції або більш високому прирості молекулярної маси. Сполуку алюмінію переважно додають, коли процент перетворення кінцевих кислотних груп складає щонайменше 75%, більш переважно, коли % перетворення кінцевих кислотних груп складає щонайменше 85%, і найбільш переважно, коли % перетворення кінцевих кислотних груп в результаті етерифікації складає щонайменше 93%.

У переважному варіанті здійснення сполуку алюмінію додають до олігомерної суміші під час або після завершення етерифікації, або в поліефірний розплав не пізніше того моменту, коли It.V. розплаву досягає 0,3 дл/г, або не пізніше того моменту, коли It.V. розплаву досягає 0,2 дл/г і більш переважно до олігомерної суміші, що виходить із зони етерифікації, або перед початком, або на початку поліконденсації.

У одному з варіантів здійснення, де сполуку фосфору додають в розплав під час полімеризації, стабілізатор каталізатора додають в поліефірний розплав на пізній стадії протікання реакції поліконденсації і перед твердненням. Дезактиватор додають в поліефірний розплав на пізній стадії протікання реакції поліконденсації, якщо після або до тверднення поліефірного розплаву виконуються одна або декілька з наступних умов:

a) значення It.V. поліефірного розплаву досягає щонайменше 0,50 дл/г; або

b) вакуум, прикладений до розплаву поліефіру, у випадку прикладання вакууму, щонайменше частково зменшують; або

c) якщо розплав поліефіру присутній в реакції полімеризації в розплаві, додавання сполуки фосфору в кінцевий реактор одержання поліефірного полімеру незадовго до моменту вивантаження продукції або між кінцевим реактором і різальним агрегатом, призначеним для різання полімерного розплаву; або

d) якщо розплав поліефіру присутній в реакції полімеризації в розплаві, після щонайменше 85% часу, необхідного для поліконденсації поліефірного розплаву; або

e) значення It.V. поліефірного розплаву знаходиться в межах +/- 0,15 дл/г від значення It.V., одержаного при твердненні; або

f) в момент часу за 30 хвилин або менше, або за 20 хвилин або менше до тверднення поліефірного розплаву.

У одному з варіантів здійснення дезактиватор додають до розплаву поліефіру після того, як значення It.V. розплаву стає рівним 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 0,76 дл/г, або щонайменше 0,78 дл/г і найбільш переважно, незалежно від того, коли доданий дезактиватор, одержаний полімер, що виходить з реактора полімеризації в розплаві, має значення It.V. щонайменше 0,68 дл/г або щонайменше 0,72 дл/г, або щонайменше 0,76 дл/г.

У іншому варіанті здійснення дезактиватор додають в розплав поліефіру під час або після зменшення вакууму, прикладеного до розплаву поліефіру, в якому відбувається реакція поліконденсації, або ж після підвищення тиску в зоні або реакторі поліконденсації від більш низького рівня, який дорівнює найбільше 10 мм рт.ст. або менше, або переважно від більш низького рівня, який дорівнює найбільше 3 мм рт.ст. або менше, до рівня 300 мм рт.ст. або більше, або 450 мм рт.ст. або більше, або 600 мм рт.ст. або більше, або до атмосферного тиску або більше, і переважно перед ствердженням полімерного розплаву.

У іншому варіанті здійснення дезактиватор додають в місці, розташованому поблизу або в кінці кінцевого реактора, або між кінцевим реактором і до різального агрегату. Наприклад, дезактиватор додають в кінцевий реактор поліконденсації в точці, близькій до вихідного отвору кінцевого реактора поліконденсації, або в трубопровід, сполучений прямо або непрямо з кінцевим реактором поліконденсації і шестерінчастим насосом або екструдером, який примушує рухатися розплав через плиту з матрицею для різання, де вказаний трубопровід направлений зворотно до або в область, близьку до вихідного отвору або дна кінцевого реактора поліконденсації, або у впускний трубопровід кінцевого реактора поліконденсації, який розташований поблизу його вихідного отвору. Під близькістю до вихідного отвору кінцевого реактора поліконденсації розуміється, що точка додавання дезактиватора знаходиться в межах останніх 25% або менше вказаного реактора, або в останніх 15% або менше вказаного реактора, або переважно в останніх 10% або менше вказаного реактора. Процентне співвідношення може бути обчислене по довжині або висоті, або об'єму кінцевого реактора поліконденсації. Переважно беруть процентне співвідношення по довжині або висоті. Останні процентні співвідношення по довжині, висоті або об'єму вимірюють, починаючи від вихідного отвору кінцевого реактора поліконденсації.

У ще одному варіанті здійснення дезактиватор додають до розплаву поліефіру після щонайменше 85% або щонайменше 90%, або щонайменше 95%, або щонайменше 98%, або приблизно 100% середнього часу поліконденсації. Середній час поліконденсації являє собою середню кількість часу, який пройшов від моменту, коли дана порція розплаву надходить в початок зони поліконденсації, до моменту, коли дана порція полімерного розплаву досягає виходу з кінцевого реактора поліконденсації. Середній час поліконденсації або середній час перебування в зоні поліконденсації може бути виміряний дослідженнями за допомогою мічених атомів або моделюванням. У іншому варіанті здійснення дезактиватор додають в розплав поліефіру, коли значення It.V. розплаву поліефіру знаходиться в межах 0,15 дл/г або 0,10 дл/г, або 0,05 дл/г, або 0,030 дл/г, або 0,02 дл/г від значення It.V., одержаного при твердненні. Наприклад, розплав поліефіру міг би мати значення It.V., яке на 0,10 дл/г менше значення It.V., одержаного

при твердненні, або він міг би мати значення It.V., яке на 0,10 дл/г більше значення It.V., одержаного при твердненні.

У ще одному варіанті здійснення дезактиватор додають до розплаву поліефіру в момент часу за 30 хвилин або менше, за 20 хвилин або менше, або за 10 хвилин або менше, або за 5 хвилин або менше, або за 3 хвилини або менше до тверднення розплаву полімеру. Тверднення розплаву поліефіру, як правило, має місце, коли розплав із зусиллям продавлюють через пластину з матрицею у водяну баню і ріжуть на гранули, або в способі «розплав-лиття», коли з розплаву під тиском відливають литий виріб. У найбільш широкому значенні тверднення наступає, коли температура полімерного розплаву опускається нижче температури плавлення кристалічного полімеру.

У ще більш переважному варіанті здійснення кожний з описаних в даній заявці варіантів здійснюють індивідуально або в комбінації в безперервному способі виробництва, де продуктивність установки полімеризації в розплаві складає щонайменше 1 метричну тонну/добу або щонайменше 50 метричних тонн/добу, або щонайменше 100 метричних тонн/добу, або щонайменше 200 метричних тонн/добу, або щонайменше 300 метричних тонн/добу, або щонайменше 400 метричних тонн/добу, або щонайменше 500 метричних тонн/добу поліефірного полімеру при роботі в стійкому режимі.

Час реакції в розплаві від значення It.V., що дорівнює 0,40 дл/г, і до значення It.V. в діапазоні від щонайменше 0,68 дл/г до 0,94 дл/г переважно становить 240 хвилин або менше, 210 хвилин або менше, 180 хвилин або менше, 150 хвилин або менше, або 120 хвилин або менше, або 90 хвилин або менше, або 50 хвилин або менше. Протягом вказаного часу прикладений до розплаву вакуум переважно знаходиться в межах від 0,5 до 1 мм рт.ст., температура переважно знаходиться в діапазоні від 275°C до 285°C. Цільове значення It.V. перед дезактивацією/стабілізацією переважно знаходиться в діапазоні від 0,82 до 0,92 дл/г.

Стабілізація або дезактивація каталізатора на пізній стадії або незадовго до завершення поліконденсації в розплаві може привести до одержання частинок поліефіру, які за відсутності поглиначів АА утворюють меншу кількість АА під час подальшого формування з розплаву, в порівнянні з частинками, які були б одержані, якби не додавали стабілізатор або дезактиватор. При пізньому додаванні сполуки фосфору каталітична система, що складається з алюмінію, лужного металу і/або лужноземельного металу і/або лугу, може привести до одержання частинок поліефірного полімеру з більш низькою швидкістю утворення АА, ніж у поліефірних полімерів, одержаних за відсутності дезактиватора каталізатора або поліефірів, одержаних з використанням традиційних каталізаторів на основі сурми, які згодом дезактивовані або не дезактивовані аналогічно сполукою фосфору. Відлиті вироби, такі як преформи, можуть мати більш низький вміст вільного ацетальдегіду, якщо вони виготовлені з поліефірних полімерів, одержання яких каталізували системами алюміній, лужний метал і/або лужноземельний метал, і/або луг, з додаванням сполуки фосфору на пізній стадії, ніж якщо вони одержані з поліефірних полімерів, утворення яких каталізувалося тією ж системою, але без подальшого додавання сполуки фосфору, або якщо вони одержані з поліефірних полімерів, утворення яких каталізували традиційним каталізатором на основі сурми, який згодом був або не був дезактивований аналогічно сполукою фосфору. Відношення P:M MR, використовуване в каталітичних системах, які складаються з алюмінію і лужного металу і/або лужноземельного металу і/або лугу, впливає на рівень утворення ацетальдегіду в полімерних частинках і вміст ацетальдегіду у відлитих виробах. При пізньому додаванні сполуки фосфору в розплав поліефіру, каталізований системою алюміній, лужний метал і/або лужноземельний метал, і/або луг, стало можливим одержувати частинки поліефірного полімеру, що мають низькі рівні вільного АА і досить низькі швидкості утворення АА для застосування полімеру з метою одержання пляшок для води, без необхідності додавати поглиначі АА або інші добавки, що знижують вміст АА.

Якщо молекулярна маса полімеру збільшена до бажаної міри, його вивантажують з кінцевого реактора поліконденсації, в цьому випадку агрегату остаточної обробки, для гранулювання. Для полегшення проходження великої кількості полімерної маси через трубопровід при виході з кінцевого реактора можна застосовувати шестерінчастий насос. Перед розрізанням розплавленого полімеру і, в іншому аспекті, перед виходом розплаву з кінцевого реактора, може бути бажано змішати полімерну масу в розплаві з другим потоком, який являє собою рідину (який включає потік розплаву, дисперсії, емульсії, гомогенні рідини і гетерогенні суспензії). Другий потік може бути введений в реакцію в розплаві на будь-якій стадії до тверднення, але переважно між агрегатом різання і входом в кінцевий реактор полімерної маси (наприклад, агрегат остаточної обробки). Другий потік можна вводити по завершенні другої половини часу перебування в кінцевому реакторі і до агрегату різання.

Спосіб, яким вводять другий потік, і джерело другого потоку рідини не обмежуються. Наприклад, може бути бажано піддати частину побічного потоку додатковій обробці. По завершенні цієї обробки оброблена частина побічного потоку може бути повернута зворотно в місткість остаточної обробки. У іншому прикладі може бути бажано ввести побічний потік (другий рідкий потік) в агрегат остаточної обробки через екструдер або насосний пристрій з джерела, незалежного або відмінного від полімерної маси, одержаної поліконденсацією в розплаві.

У одному з варіантів здійснення дезактиватор каталізатора може бути доданий в побічний потік, відділений від потоку, який виходить з кінцевого реактора поліконденсації і повертається назад в кінцевий реактор або в точку перед тим місцем, де побічний потік відділяють від потоку розплаву, що виходить з останнього реактора. Крім того, в побічний потік можуть бути додані інші сполуки, такі як

інгібітори УФ, барвники, добавки, сприяючі повторному нагріванню, або інші добавки, залежно від їх відповідності вимогам, що пред'являються до полімеру при його кінцевому застосуванні. Будь-яка з цих добавок або їх суміш може міститися у другому рідкому потоці.

Добавки, включаючи дезактиватор каталізатора, можуть бути введені в потік розплавленої маси полімеру шляхом додавання в побічний потік або введені з нового джерела, як було описано вище. Додатково або альтернативно, може бути введена тверда добавка з місткості для подачі твердої добавки в побічний потік. Додаткове перероблювальне обладнання, таке як екструдер, можна застосовувати для того, щоб полегшити змішування твердої добавки з побічним потоком. Екструдер може також забезпечувати додаткове змішування з побічним потоком. Екструдер може бути встановлений послідовно з побічним потоком або всередині цього потоку. Також можна застосовувати один або декілька необов'язкових шестерінчастих насосів для забезпечення руху побічного потоку після його збагачення однією або декількома добавками. Необов'язково, послідовно з лінією побічного потоку можуть бути використані один або декілька статичних змішувачів, призначених для обробки побічного потоку з метою забезпечення більш якісного змішування, якщо бажано. Таким чином, оброблена частина або збагачений добавкою побічний потік полімеру можуть бути одержані і потім повернуті в місткість кінцевої обробки для повторного введення в потік полімерної маси.

При бажанні, другий потік, який збагачений добавкою або містить дезактиватор каталізатора, може бути повернутий в місткість кінцевої обробки і розподілений в ній будь-яким придатним способом. У одному з варіантів здійснення другий потік може бути розподілений в місткості кінцевої обробки або кінцевому реакторі поліконденсації за допомогою розподільної пластини. Пластина може мати кругову конструкцію з вхідним каналом, щоб приймати другий потік і подавати його через велику кількість каналів, по яких другий потік розподіляється і виходить в нижній частині пластини через вихідні отвори каналів.

Розподільна пластина може включати першу пластину, що має внутрішню поверхню і зовнішню поверхню, причому на зовнішній поверхні є отвір для надходження речовини другого потоку, і на внутрішній поверхні є велика кількість каналів, де щонайменше один з каналів на першій пластині пов'язаний з отвором, а також другу пластину, сполучену з першою пластиною, причому друга пластина має внутрішню поверхню і зовнішню поверхню, причому на внутрішній поверхні другої пластини є велика кількість каналів, де щонайменше один з цих багатьох каналів другої пластини суміщений з вказаною великою кількістю каналів на першій пластині з утворенням закритих каналів, пов'язаних з вхідним отвором. Бажано, щоб щонайменше один з багатьох каналів вказаної другої пластини мав вихідні отвори, де вихідні отвори продовжуються від щонайменше одного з каналів другої пластини до зовнішньої поверхні другої пластини.

При пізньому додаванні сполуки фосфору до розплаву поліефіру, каталізованого системою, яка складається з алюмінію і лужного металу і/або лужноземельного металу, і/або лугу, стає можливим відливати частинки поліефірного полімеру у вироби, такі як преформи, що мають низькі рівні вільного АА, достатні для їх застосування з метою виготовлення пляшок для води, без необхідності додавати поглиначі АА або інші добавки, що знижують вміст АА. Крім того, даний тип полімерних частинок, що мають як низький вміст АА, так і низьку швидкість утворення АА за відсутності добавок, які знижують вміст АА, може бути одержаний з високим значенням It.V. (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, або щонайменше 0,82 дл/г або з It.V. щонайменше 0,84) в розплаві, без необхідності полімеризації полімеру в твердому стані. Крім того, оскільки даний тип поліефірних частинок має досить низьку швидкість утворення АА для застосування з метою виробництва пляшок для води без необхідності додавати поглиначі АА, і може бути одержаний з високим значенням It.V., даний тип поліефірних частинок придатний для подвійного застосування: він має низьку швидкість утворення АА, необхідну для деяких пляшок для води, і високе значення It.V., необхідне для CSD пляшок; отже, один тип поліефірних частинок може застосовуватися для обох застосувань. Хоч може бути необхідна відгонка АА для зниження вмісту вільного АА нижче 2 ч./млн. перед початком лиття під тиском, процес відгонки АА мав би меншу тривалість в порівнянні з процесом для Sb-каталізованого ПЕТ з пізнім додаванням сполуки фосфору.

Необхідність застосування відгонки АА і її тривалість залежать від кількості залишкового АА, присутнього в частинках поліефірного полімеру після його одержання з розплаву, і від технічних умов споживача по залишковому вмісту АА в частинках, які можуть мінятися залежно від застосування. Бажано, щоб кількість залишкового АА, присутнього в частинках поліефірного полімеру після одержання в розплаві, була зменшена до рівня 5 ч./млн. або менше або 4 ч./млн. або менше, або 3 ч./млн. або менше, або 2 ч./млн. або менше, або 1 ч./млн. або менше.

Оскільки температура поліконденсації здійснює основний вплив на час заключної стадії або швидкість одержання продукту і відносно незначний вплив на швидкість утворення АА, є можливість значно скоротити час заключної стадії або збільшити швидкості одержання продукту за рахунок помірного підвищення температури, яке дорівнює 2°C, і за рахунок пізнього додавання сполуки фосфору звести до мінімуму вплив на швидкості утворення АА або вміст АА в преформах. При одній і тій же температурі багато які комбінації описаної каталітичної системи є більш активними, ніж каталізатори на основі сурми, тобто вимагають меншого часу для досягнення того ж значення It.V. При сполученні більш високих температур поліконденсації і більш високої власної каталітичної активності передбачається більш короткий час заве-

ршення поліконденсації або більш високі швидкості одержання продукту відносно Sb-каталізаторів.

Зокрема, при більш високому вмісті Al і/або більш високому вмісті лужноземельного металу або лужного металу, або лугу пізнє додавання сполуки фосфору до розплаву поліефіру значно зменшує каламутність полімеру, викликану наявністю частинок, дозволяючи одержувати литі вироби з більш високою прозорістю. Оскільки більш високі рівні Al і/або більш високі рівні лужноземельного металу або лужного металу, або лугу в ПЕТ збільшують швидкості одержання продукту, пізнє додавання сполуки фосфору сприяє досягненню максимальних швидкостей утворення продукту при мінімізації каламутності. Кристалізовані полімери, одержані при каталізі системами алюміній/лужноземельний метал або лужний метал, як правило, виявляються більш яскравими або мають більш високі значення колірного параметра L* в порівнянні з кристалізованим полімером, одержаним при каталізі системами на основі сурми в однакових умовах полімеризації. Крім того, пізнє додавання сполуки фосфору до поліефірних розплавів, каталізованих системами алюміній/лужноземельний метал або лужний метал, приводить до одержання полімерів, які після кристалізації мають навіть більш високі значення колірного параметра L* або більш високу яскравість в порівнянні з полімерами, одержаними без додавання сполук фосфору, які можуть мати дещо більше значення It.V. Наприклад, кристалізовані поліефірні полімери, одержані способом за даним винаходом, мають значення параметра L* щонайменше 55 або щонайменше 60, або щонайменше 65, або щонайменше 70.

ПЕТ, одержаний виключно в розплаві із застосуванням каталітичної системи, яка складається з алюмінію/лужноземельного або лужного металу, з додаванням сполуки фосфору незадовго до кінця реакції поліконденсації в розплаві, може мати досить низький вміст АА в преформах або досить низьку швидкість утворення АА при плавленні для виготовлення пляшок для води, при цьому також демонструючи зменшений час завершення реакції поліконденсації або збільшену швидкість утворення продукту, більш низькі швидкості кристалізації з розплаву, більш низьку каламутність і схожу або поліпшену жовтизну і/або яскравість після тонування відносно ПЕТ, одержаного виключно в фазі розплаву із застосуванням традиційного Sb-каталізатора. Більш повільна кристалізація з розплаву означає, що необхідна менша кількість тепла на стадії екструзії способу лиття під тиском для одержання прозорих преформ; отже, скорочується час охолоджування і тому зменшується час циклу лиття під тиском, тобто за одиницю часу можна виготовити більше прозорих преформ пляшок. Властивість полімеру, яка полягає в низькому вмісті АА в преформах або низькій швидкості утворення АА при плавленні поліефірних частинок, забезпечує можливість подвійного застосування одного полімеру, тобто один полімер може застосовуватися як у виробництві пляшок для газованих безалкогольних напоїв, так і у виробництві пляшок для води. На доповнення до більш низьких швидкостей кристалізації і відповідно більш короткого часу циклу, а також застосування одного виду полімеру у виробництві тари для води і CSD, додаткова перевага полягає в тому, що можна уникнути витрат на застосування добавок, реагуючих з вільним АА, таких як поглиначі АА.

Потрібно розуміти, що описані вище умови реакції поліконденсації в розплаві і конфігурації реакторів служать ілюстрацією способу поліконденсації в розплаві і винахід не обмежений цим ілюстративним способом. Наприклад, хоч були згадані різні режими роботи при деяких окремих значеннях It.V., можуть бути реалізовані відмінні від них умови проведення реакції в межах або за межами вказаних значень It.V., або ж описані режими роботи можуть застосовуватися при значеннях It.V., відмінних від вказаних. Крім того, можна регулювати умови процесу, засновуючись на часі проведення реакції, замість вимірювання або прогнозування It.V. розплаву. Описаний спосіб також не обмежений застосуванням корпусних реакторів, розташованих послідовно або паралельно, або застосуванням різних реакторів для кожної зони. Також немає необхідності розділяти реакцію поліконденсації на зону одержання форполімеру і зону завершення реакції, оскільки реакція поліконденсації може проходити в одному реакторі поліконденсації при зміні режиму роботи з плином часу або у великій кількості реакторів, встановлених послідовно, в будь-кому з режимів: періодичному, півперіодичному або безперервному.

Якщо досягнуте бажане значення It.V., розплавлений поліефірний полімер вивантажують з реактора у вигляді розплавленого продукту і отверджують без додавання в розплав полімеру поглинача ацетальдегіду. Бажано уникати додавання поглиначів ацетальдегіду, оскільки ці поглиначі є дорогими і можуть служити причиною збільшення жовтизни або колірного параметра b* поліефірного полімеру або зменшення колірного параметра L* після усунення жовтизни тонуванням, особливо якщо продукт реакції АА з поглиначем є жовтим. Додавання поглиначів ацетальдегіду також може служити причиною збільшення кількості включень чорного кольору в поліефірному полімері. Якщо у поглинача АА є проблеми з термічною стабільністю або леткістю, то ефективність даної кількості поглинача по зменшенню вмісту АА може постраждати при додаванні поглинача в реактор кінцевої обробки або в зону поліконденсації, де застосовуються високі температури і високий вакуум. Ефективність даної кількості поглинача по зниженню вмісту АА в преформах може постраждати, коли поглинач додають в розплав, оскільки значна частина поглинача може витратитися на взаємодію в залишковому АА під час одержання полімеру, особливо після реактора заключної обробки, в якому ослаблений вакуум, і до тверднення з утворенням частинок. Можна було б додавати більші кількості поглинача, однак це привело б до подальшого збільшення виробничих витрат.

Поглинач ацетальдегіду являє собою сполуку або полімер, що взаємодіє з ацетальдегідом за рахунок фізичних сил або хімічної реакції, зв'язуючи ацетальдегід і запобігаючи його виділенню з

поліефірного полімеру. Поглиначі АА діють за рахунок зв'язування вільного або залишкового ацетальдегіду, який вже утворився, а не запобігають утворенню попередників ацетальдегіду або подальшим реакціям попередників, що приводять до утворення АА.

Поглиначі ацетальдегіду відомі фахівцеві в даній галузі техніки. Приклади поглиначів включають поліаміди, такі як поліаміди, розкриті в патентах США №№ U.S. 5266413, U.S. 5258233 і U.S. 48837115; поліефіраміди, такі поліефіраміди, розкриті в заявці на патент США порядковий № 595460, поданій 5 лютого 1996 р.; нейлон-6 і інші аліфатичні поліаміди, такі як розкриті в заявці на патент Японії Sho 62-182065 (1987); етилендіамінтетраоцтову кислоту (патент США № 4357461), алкоксиловані поліоли (патент США № 5250333), біс(4-[bgr]-гідроксіетоксифеніл)сульфон (патент США № 4330661), цеолітні сполуки (патент США № 5104965), 5-гідроксіізофталеву кислоту (патент США № 4093593), надкритичний діоксид вуглецю (патент США № 5049647 і патент США № 4764323) і каталізатори на основі протонних кислот (патент США № 4447595 і патент США № 4424337), причому найбільш добре відомими поглиначами ацетальдегіду є гомо- і співполіаміди, такі як полі(капрол актам), полі(гексаметиленадипамід), полі(м-ксилоладипамід), і будь-які інші сполуки або полімери, що мають активну метиленову групу.

Продукту поліконденсації в розплаві надають бажаної форми, наприклад, форми аморфних частинок, однак переважними є кристалізовані гранули. Форма частинок поліефірного полімеру не обмежується і може включати окремі частинки, яким надано правильної або неправильної форми без обмеження їх розмірів, включаючи зірочки, сфери, сфероїди, глобоїди, гранули циліндричної форми, звичайні гранули, пастилки і будь-яка інша форма, але частинки відрізняються від листів, плівки, преформ, ниток або волокон.

Середньочислова маса (не треба плутати з середньочисловою молекулярною масою) частинок конкретно не обмежується. Бажано, щоб частинки мали середньочислову масу щонайменше 0,10 г на 100 частинок, більш переважно понад 1,0 г на 100 частинок і аж до приблизно 100 г на 100 частинок.

Спосіб отвердження поліефірного полімеру, одержаного поліконденсацією в розплаві, не обмежується. Наприклад, розплавлений поліефірний полімер після проведення способу в розплаві може бути пропущений через матрицю, просто розрізаний або пропущений через матрицю з подальшим розрізанням розплавленого полімеру. Для створення сили, що просуває розплавлений поліефірний полімер через матрицю, можна використовувати шестерінчастий насос. Замість застосування шестерінчастого насоса розплавлений поліефірний полімер можна подавати на екструдер, забезпечений одним або двома шнеками, і екструдувати через матрицю, необов'язково при температурі сопла екструдера 190°C або вище. Пройшовши через матрицю, поліефірний полімер може бути витягнутий в нитки, введений в зіткнення з холодною рідиною і розрізаний на гранули, або ж полімер може бути гранульований в головці матриці, необов'язково під водою. Перед розрізанням розплав поліефірного полімеру необов'язково фільтрують для видалення частинок, розмір яких перевищує заданий. Можуть використовуватися будь-які традиційні способи і апаратура для гранулювання в гарячому стані або розрізання, включаючи, але не обмежуючись перерахованим, розрізання, гранулювання ниток і гранулювання (натягнення транспортером) ниток, агрегат для одержання пастилок, водяні циклічні гранулятори, гранулятори з гарячою робочою поверхнею, агрегати для гранулювання під водою і центрифужні гранулятори.

Поліефірний полімер є полімером, здатним кристалізуватися. Спосіб і апаратура, застосовувані для кристалізації поліефірного полімеру, не обмежуються і включають термічну кристалізацію в газі або рідині. Кристалізацію можна проводити в посудині з механічним перемішуванням; в киплячому шарі; в шарі, перемішуваному рухом рідини; в посудині або трубі без перемішування; в рідкому середовищі при температурі, яка перевищує T_g поліефірного полімеру, переважно від 140°C до 190°C; або будь-якими іншими способами, відомими в техніці. Крім того, полімер може бути кристалізований у формі ниток. Полімер також можна подавати в кристалізатор при температурі нижче його T_g (температура склування), або ж полімер можна подавати в кристалізатор при температурі вище його T_g. Наприклад, розплав полімеру з реактора полімеризації в розплаві може проходити через матрицю і агрегат для різання під водою і потім негайно надходити в реактор термічної кристалізації під водою, де полімер кристалізується під шаром води. Як альтернатива, розплавлений полімер може бути розрізаний, охолоджений до температури нижче його T_g і потім поданий в агрегат для термічної кристалізації під водою або будь-який інший придатний агрегат для кристалізації. Або ж розплавлений полімер може бути розрізаний будь-яким традиційним способом, охолоджений до температури нижче його T_g, необов'язково витриманий і потім кристалізований.

Переважна методика отвердження об'єднує розрізання з кристалізацією за рахунок того, що теплова енергія, передана полімеру при виробництві в розплаві, не дозволяє температурі впасти нижче T_g до того, як полімер буде як розрізаний, так і кристалізований. У одній з комбінованих методик отвердження розплавлений поліефірний полімер пропускають через матрицю, розрізають на пластині під шаром води при високій температурі і тиску вище атмосферного, гарячою водою змивають з агрегату для різання і пропускають через послідовність трубопроводів, що служить для забезпечення часу витримування, щоб піддати частинки термічній кристалізації в рідкій гарячій воді при температурі, яка перевищує T_g полімеру і переважно приблизно від 130 до 180°C, після чого відділяють кристалізовані частинки від води і висушують. У іншій комбінованій методиці отвердження розплавлений поліефірний полімер розрізають під шаром води, частинки негайно після розрізання відділяють від рідкої води, висушують і,

поки частинки залишаються гарячими і до того, як температура частинок стане нижче T_g полімеру, і бажано, поки температура частинок вище 140°С, частинки направляють з пристрою для сушіння на поверхню або в посудину, які дозволяють сформувати з частинок рухомий шар, причому висота шару є достатньою, щоб зробити можливою кристалізацію частинок за рахунок тепла, що міститься в них, без застосування зовнішнього нагрівання або збільшення тиску. Бажано, щоб така поверхня або посудина являли собою щонайменше частково закритий вібраційний конвеєр як такий, що придбавається у Brookman Kreyenborg GmbH.

Міра кристалічності необов'язково складає щонайменше 30% або щонайменше 35%, або щонайменше 40%. Одержані в розплаві продукти переважно по суті вільні від залишків титанового каталізатора і у випадку способу прямої етерифікації переважно одержані при додаванні до розплаву каталізатора поліконденсації, який складається тільки з або утворений тільки алюмінійвмісною сполукою(ами) і сполукою(ами), що містить лужний або лужноземельний метал. До складу полімеру можуть бути включені некаталітичні добавки на основі титану, сприяючі повторному нагріванню. Таким чином, поліефірні полімери, які одержані в розплаві і мають низьку або прийнятну швидкість утворення АА, можна виділити і подати в конвертор без необхідності збільшувати їх молекулярну масу в твердому стані. За рахунок одержання продукту з високим значенням It.V. в розплаві стадія поліконденсації в твердій фазі може бути повністю виключена. Поліконденсацію в твердій фазі звичайно застосовують для збільшення молекулярної маси (і It.V.) гранул в твердому стані, як правило, щонайменше на 0,05 одиниць It.V. і частіше на величину від 0,1 до 0,5 одиниць It.V.

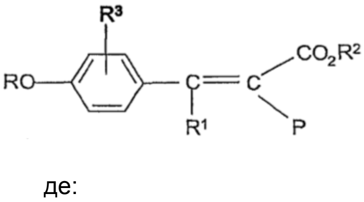
Крім того, в розплав можуть бути додані деякі агенти, які забарвлюють полімер. У одному з варіантів здійснення в розплав додають синій тонер для зменшення параметра b* кінцевого поліефірного полімерного продукту, одержаного з розплаву. Такі підсинювальні агенти включають сині неорганічні і органічні тонери. Додатково можуть бути використані червоні тонери для регулювання колірного параметра a*. Можна застосовувати органічні тонери, наприклад, сині і червоні органічні тонери, такі як тонери, описані в патентах США №№ 5372864 і 5384377, які повністю включені в дану заявку шляхом посилання. Органічні тонери можна додавати у вигляді попередньо змішаної композиції. Ця попередньо змішана композиція може бути чистою сумішшю червоної і синьої сполук, або ж композицію можна попередньо розчинити або суспендувати в одному з видів поліефірної сировини, наприклад, етиленгліколі.

Приклади добавок, сприяючих повторному нагріванню (добавкою, сприяючою повторному нагріванню, вважається сполука, додана в розплав, на протилежність утворенню засобів, сприяючих повторному нагріванню in situ), включають активоване вугілля, газову сажу, металеву сурму, олово, нітрид титану, титан, мідь, срібло, золото, паладій, платину, чорний оксид заліза і т. п., а також барвники, які поглинають в близькій інфрачервоній області, включаючи, але не обмежуючись ними, барвники, розкриті в патенті США № 6197851, який включений в дану заявку шляхом посилання.

Оксид заліза, який переважно є чорним, використовують в дуже тонкодисперсній формі, наприклад, з розміром частинок від приблизно 0,01 до приблизно 200 мкм, переважно від приблизно 0,1 до приблизно 10,0 мкм і найбільш переважно від приблизно 0,2 до приблизно 5,0 мкм. Придатні форми чорного оксиду заліза включають, не обмежуючись вказаними, магнетит і магеміт. Також можна використовувати червоний оксид заліза. Такі оксиди описані, наприклад, на стор. 323-349 Pigment Handbook, vol.1, copyright 1973, John Wiley & Sons, Inc.

Для поліпшення експлуатаційних властивостей поліефірного полімеру до композиції за даним винаходом можуть бути додані інші компоненти. Наприклад, можуть бути включені добавки, сприяючі кристалізації, модифікатори ударостійкості, засоби для змащування поверхні, засоби, поліпшуючі відділення одного виробу з полімеру від іншого, антиоксиданти, засоби, що поглинають ультрафіолетове світло, барвники, затравки кристалізації, інші засоби, поліпшуючі швидкість повторного нагрівання, добавки проти липкості пляшок, такі як тальк, а також наповнювачі і т. п.

Композиції за даним винаходом необов'язково можуть містити одну або декілька сполук, що поглинають УФ. Один з прикладів включає сполуки, що поглинають УФ, які ковалентно зв'язані з молекулою поліефіру і являють собою співмономер, бічну групу або кінцеву групу. Придатні сполуки, що поглинають УФ, є термічно стійкими при температурах одержання і обробки поліефіру, поглинають УФ в діапазоні від приблизно 320 нм до приблизно 380 нм і складно витягуються або не піддаються витяганню з вказаного полімеру. Сполуки, що поглинають УФ, переважно забезпечують менше ніж приблизно 20%, більш переважно менше ніж приблизно 10% пропускання УФ-світла, що має довжину хвилі 370 нм, через стінку пляшки товщиною 12 міл (305 мікронів). Придатні хімічно реакційноздатні сполуки, що поглинають УФ, включають заміщені метинові сполуки формули



,

де:

R являє собою водень, алкіл, заміщений алкіл, арил, заміщений арил, циклоалкіл, заміщений циклоалкіл або алкеніл, або поліоксіалкіленовий ланцюг, такий як поліоксіетиленові або поліоксипропіленові полімери, кожний з яких необов'язково має деяку кількість оксипропіленових або оксіетиленових ланок у вигляді блок-співполімеру або неупорядкованого співполімеру, причому поліоксіалкіленовий ланцюг має середньочислову молекулярну масу в межах від 500 до 10000;

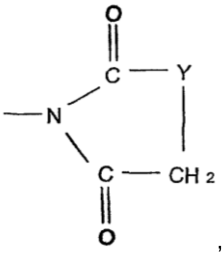
R_1 являє собою водень або таку групу, як алкіл, арил або циклоалкіл, причому всі ці групи можуть бути заміщеними;

R_2 являє собою будь-який радикал, який не заважає конденсації з поліефіром, наприклад, водень, алкіл, заміщений алкіл, аліл, циклоалкіл або арил;

R_3 являє собою водень або 1-3 замісники, вибрані з алкілу, заміщеного алкілу, алкокси, заміщеної алкоксигрупи і галогену; і

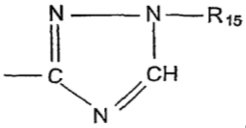
Р являє собою ціано або таку групу, як карбаміл, арил, алкілсульфоніл, арилсульфоніл, гетероцикл, алканоїл або ароїл, причому всі ці групи можуть бути заміщеними.

Переважними метиновими сполуки є такі сполуки наведеної вище формули, де: R_2 являє собою водень, алкіл, аралкіл, циклоалкіл, ціаноалкіл, алкоксіалкіл, гідроксіалкіл або арил; R вибраний з водню; циклоалкілу; циклоалкілу, заміщеного одним або двома алкілами, алкокси або галогенами; фенілу; фенілу, заміщеного 1-3 замісниками, вибраними з алкілу, алкокси, галогену, алканоїламіно або ціано; лінійного або розгалуженого нижчого алкенілу; лінійного або розгалуженого алкілу і такого алкілу, заміщеного 1-3 замісниками, вибраними з числа наступних: галогену; ціано; сукцинімідо; глутарімідо; фталімідо; фталімідино; 2-піролідоно; циклогексилу; фенілу; фенілу, заміщеного алкілом, алкокси, галогеном, ціано або алкілсульфамоїлом; вінілсульфонілу; акриламідо; сульфаміду; бензоїлсульфонімідо; алкілсульфонамідо; фенілсульфонамідо; алкенілкарбоніламіно; груп формули



,

де Y являє собою -NNH-, -N-алкіл, -O-, -S- або $-CH_2O-$; $-S-R_{14}$; $SO_2CH_2CH_2SR_{14}$; де R_{14} являє собою алкіл, феніл, феніл, заміщений галогеном, алкілом, алкокси, алканоїламіно або ціано, піридил, піримідиніл, бензоксазоліл, бензімідазоліл, бензотіазоліл; або групи формули



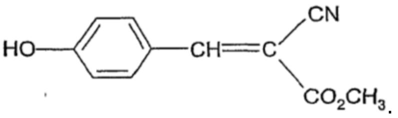
,

$-NHXR_{16}$, $-CONR_{15}R_{15}$ і $-SO_2NR_{15}R_{15}$;

де R_{15} вибраний з Н, арилу, алкілу і алкілу, заміщеного галогеном, фенокси, арилом, -CN, циклоалкілом, алкілсульфонілом, алкілтіо або алкокси; X являє собою -CO-, -COO- або $-SO_2-$, і R_{16} вибраний з алкілу і алкілу, заміщеного галогеном, фенокси, арилом, ціано, циклоалкілом, алкілсульфонілом, алкілтіо і алкокси; і якщо X являє собою -CO-, то R_{16} може також бути воднем, аміно, алкенілом, алкіламіно, діалкіламіно, ариламіно, арилом або фурилом; алкокси; алкоксигрупою, заміщеною ціано або алкокси; фенокси; або феноксигрупою, заміщеною 1-3 замісниками, вибраними з алкілу, алкокси або галогену; і

Р являє собою ціано, карбамід, N-алкілкарбаміл, N-алкіл-N-арилкарбаміл, N,N-діалкілкарбаміл, N,N-алкіларилкарбаміл, N-арилкарбаміл, N-циклогексилкарбаміл, арил, 2-бензоксазоліл, 2-бензотіазоліл, 2-бензімідазоліл, 1,3,4-тіадіазол-2-іл, 1,3,4-оксадіазол-2-іл, алкілсульфоніл, арилсульфоніл або ацил.

У всіх наведених вище визначеннях замісників алкіл або двовалентні аліфатичні групи або фрагменти різних груп містять 1-10 атомів вуглецю, переважно 1-6 атомів вуглецю у вигляді лінійного або розгалуженого ланцюга. Переважно сполуки, що поглинають УФ, включають сполуки, де R і R_1 являють собою водень, R_3 являє собою водень або алкокси, R_2 є алкілом або заміщеним алкілом і Р означає ціано. У даному варіанті здійснення переважним класом заміщених алкілів є гідроксизаміщені алкіли. Найбільш переважна поліефірна композиція включає від приблизно 10 до приблизно 700 ч./млн. залишку сполуки



Описані сполуки, способи їх одержання і включення в поліефіри додатково розкриті в патенті США 4617374, зміст якого включений в дану заявку шляхом посилання. Сполуки(а), що поглинають УФ, можуть бути присутніми в кількостях від приблизно 1 до приблизно 5000 ч./млн. по масі, переважно від приблизно 2 ч./млн. до приблизно 1500 ч./млн. і більш переважно від приблизно 10 до приблизно 500 ч./млн. по масі. Також можна застосовувати димери сполук, що поглинають УФ. Можна застосовувати і суміші двох або декількох сполук, що поглинають УФ. Крім того, оскільки УФ-поглинаючі сполуки піддають взаємодії з полімером або вбудовують в скелет полімеру, одержані полімери демонструють поліпшену придатність для обробки, включаючи зменшення втрат УФ-поглинаючих сполук за рахунок адсорбції і/або випаровування і т. п.

Тверді частинки, одержувані способом поліконденсації в розплаві, переважно мають швидкість утворення ацетальдегіду, виміряну при 295°C протягом 5 хвилин, що дорівнює 20 ч./млн. або менше або 18 ч./млн. або менше, або 16 ч./млн. або менше, або 13 ч./млн. або менше, або 11 ч./млн. або менше, або 10 ч./млн. або менше, або 8 ч./млн. або менше. Спосіб за даним винаходом не вимагає плавлення частинок при 295°C протягом 5 хвилин для одержання відлитих виробів. Аналогічно всім іншим умовам вимірювань, наведених в даному описі, не потрібно, щоб дані умови вимірювання були частиною описаних особливостей або властивостей полімеру, або режимів роботи, і дані умови тільки встановлюють межі або рекомендації для визначення того, має або не має полі-

мер дану властивість, незалежно від того, чи був насправді даний полімер виготовлений і перероблений в описуваних умовах вимірювань. Вказані умови, 295°C протягом 5 хвилин, застосовують в екструзійних пластометрах CEAST або Tinius Olsen, які мають відносно низьке зусилля зсуву і не плавлять поліефір майже миттєво. Міні-інжектори агрегатів для лиття мають велике зусилля зсуву, плавлять поліефір майже миттєво і вимагають більш м'яких умов для утворення майже такої ж кількості АА. Наприклад, для одного і того ж зразка поліефіру в міні-інжекторі утворюються більш високі рівні АА після обробки при 285°C протягом 5 хвилин, ніж в екструзійному пластометрі CEAST після обробки при 295°C протягом 5 хвилин.

У іншому варіанті здійснення кількість АА у виробах, таких як преформи (наприклад в 20-унцевих преформах), становить 11 ч./млн. або менше або 9 ч./млн. або менше, або 7 ч./млн. або менше, або 5 ч./млн. або менше, або 4 ч./млн. Що стосується 20-унцевих преформ, то ці преформи відливають в агрегаті для лиття під тиском з температурою циліндра від 275°C до 290°C або приблизно 285°C, причому час перебування полімеру в розплавленому стані становить приблизно 2 хвилини або менше.

Виключно для цілей тестування преформ перед відбором преформ для випробування агрегат для лиття під тиском виводять на встановлений режим, тобто вироби, одержані в 30 перших циклах лиття, відкидають для восьми прес-форм. Збирають двадцять послідовно одержаних преформ з однієї прес-форми, причому тієї, в якій було одержане найвищий за весь час випробувань вміст АА. З цих 20 преформ випадковим чином відбирають п'ять і складають в один пакет, ще п'ять відбирають випадковим чином і складають в інший пакет і 10 зберігають для подальшого подрібнення і повторного тестування, якщо в цьому буде необхідність. Правила полягають в тому, щоб зберігати преформи в морозильному агрегаті до подрібнення, однак це не є обов'язковою умовою. Перед подрібненням преформи охолоджують в рідкому азоті. Цілі преформи подрібнюють згідно з ASTM F2013-00. П'ять преформ з першого пакета піддають кріогенному подрібненню і відбирають два зразки для дослідження на залишковий або вільний АА. Після подрібнення зразки потрібно зберігати в морозильному агрегаті до моменту визначення вільного АА. П'ять преформ з другого пакета піддають кріогенному подрібненню і відбирають два зразки для дослідження на залишковий або вільний АА. Зразки у випадковому порядку досліджують згідно з ASTM F2013-00. Кожний зразок досліджують двічі.

У ще одному варіанті здійснення кількість вільного АА в твердих частинках, що подаються в зону обробки розплаву, становить 10 ч./млн. або менше або 7 ч./млн. або менше, або 5 ч./млн. або менше, або 3 ч./млн. або менше.

Можна вимірювати вміст вільного АА в твердих частинках або преформах. Спосіб, застосовуваний для визначення кількості вільного АА в поліефірній полімерній композиції, являє собою методику тестування ASTM #F2013-00. Ця методика тестування застосовується для вимірювання вмісту вільного ацетальдегіду в частинках, порошках, преформах, пляшках, причому дослідженню можуть піддаватися будь-які інші форми поліефірних полімерних композицій. З метою вимірювання вмісту залишкового або вільного ацетальдегіду зразок досліджують згідно з описаним нижче способом.

Методика дослідження для вимірювання вмісту вільного ацетальдегіду в будь-якому зразку - преформі, гранулах, порошку або іншій формі являє собою методику тестування ASTM #F2013-00. Зразки піддають кріогенному подрібненню за допомогою пристрою Wiley Mill, оснащеного ситом 1,0 меш. Одержаний подрібнений матеріал має розмір частинок менше 800 мкм. Частину зразка (0,20 г) відважують в 20-мл флакон, в якому над продуктом є вільний простір, щільно закривають і потім нагрівають при 150°C протягом шістдесяти хвилин. Після нагрівання газ, що знаходиться над щільно закритим зразком ПЕТ-полімеру, вводять в капілярну ГХ-колонку. Відділяють ацетальдегід і потім розраховують кількість ацетальдегіду, що є в зразку, в частинах на млн. Розрахована кількість ацетальдегіду являє собою кількість вільного або залишкового ацетальдегіду, присутнього в зразку.

Для вимірювання швидкості утворення АА в преформах достатньо застосовувати описану вище методику ASTM #F2013-00, причому преформи не піддають додатковому плавленню, оскільки при виготовленні преформ гранули плавлять в екструдері перед тим, як здійснити лиття під тиском. При екструдуванні розплаву або при литті під тиском попередники АА в розплаві полімеру можуть бути перетворені на ацетальдегід.

Швидкість утворення ацетальдегіду може бути виміряна на прикладі твердих частинок. Однак, з метою вимірювання утворення ацетальдегіду зразок повинен бути підданий другому плавленню (де виробництво полімеру в розплаві вважається першим плавленням) для визначення вмісту ацетальдегіду, що утворився. Якщо зразок складається з частинок або порошку, які не піддавалися плавленню крім попередньої стадії поліконденсації в розплаві, цей зразок, по-перше, обробляють згідно з описаною нижче методикою підготовки зразків, після чого зразок піддають тестуванню згідно з методикою аналізу ASTM #F2013-00.

Підготовка зразків: з метою вимірювання швидкості утворення ацетальдегіду, і якщо зразок, вироблений виключно в розплаві, не піддавався подальшому плавленню після поліконденсації в розплаві, перед тестуванням згідно з ASTM #F2013-00 проводять підготовку зразка відповідно до даного способу. Зразки полімерного порошку подрібнюють таким чином, щоб вони проходили через 3-мм сито, і нагрівають в печі при 115°C у вакуумі (25-30 дюймів рт.ст.) в струмені азоту інтенсивністю 4 ст.куб.фута на годину протягом щонайменше 48 год. Хоч сушіння протягом ночі було б достатньо для видалення тільки води, і це все, що необхідно для підготовки твердих зразків, описана тривала обробка в печі служить також для десорбції до вмісту 1 ч./млн. і нижче залишкового

АА, присутнього в порошку з високим значенням IV після синтезу, повністю проведеного в розплаві, і до тестування на утворення АА. Якщо завчасно не видалити з гранул велику частину залишкового АА (ціль: 1 ч./млн. або менше), буде необхідно десорбувати залишковий АА з гранул. До видалення залишкового АА в описаних вище умовах гранули можуть бути подрібнені до такої міри, щоб частинки проходили через 2-мм сито. Якщо подрібнення не виконане, то через більший розмір частинок (більш довгий шлях дифузії) для десорбції залишкового АА з гранул до значення близько 1 ч./млн. або менше може потребуватися більше часу і/або більш висока температура. До частинок можна застосовувати будь-яку придатну методику видалення ацетальдегіду, яка зменшує вміст вільного ацетальдегіду до 1 ч./млн. або менше, включаючи пропускання гарячого інертного газу над частинками протягом періоду часу, достатнього для зменшення залишкового вмісту ацетальдегіду до бажаного рівня. Переважно температура видалення ацетальдегіду не повинна перевищувати 165°C або, більш переважно, не перевищувати 160°C, або, ще більш переважно, не перевищувати 150°C. Потім зразком заповнюють попередньо нагрітий екструзійний пластометр Tinius Olsen, використовуючи стальний пруток. Матрицю вихідного отвору калібрують згідно з ASTM D 1238. З дна видаляють невелику кількість матеріалу і потім дно закривають пробкою. На верхню частину циліндра поміщують поршневий шток в зборі. Поверх поршневого штока можна покласти вантаж 225 г, щоб утримати шток всередині циліндра. Полімер витримують при 295°C протягом 5 хв. Потім з дна циліндра видаляють пробку вихідного отвору. За рахунок значної маси і натискання оператора екструдат видавлюється з циліндра в баню з льодяною водою. Ексрудат сушать, запаковують в пакет і поміщують в морозильний агрегат до виконання тесту ASTM #F2013-00.

Альтернативно, використовують прилад CEAST Model 7027 Modular Melt Flow. Запускають програму утворення АА, яка підтримує температуру 295°C і екструдує розплавлений ПЕТ протягом 5 хвилин при постійній швидкості потоку, як визначено у вбудованому програмному забезпеченні приладу. Коли екструдат видавлюється з циліндра і попадає в баню з льодяною водою, зразок збирають, сушать, запаковують в пакет і поміщують в морозильний агрегат до виконання тесту ASTM #F2013-00.

Утворення ацетальдегіду в поліефірних полімерах може бути здійснене за допомогою приладу Ceast Model 7027 Modular Melt Flow або якого-небудь подібного екструзійного пластометра; однак прилад Ceast 7027 є переважним, оскільки автоматизована робота цього приладу зменшує нестабільність тестів за рахунок підтримання постійного часу контакту полімеру в екструзійному циліндрі. Дана конкретна модель приладу об'єднує в собі автоматичне завантаження полімеру і початок процедури тестування. Інструмент обладнаний моторизованою платформою, яка видавлює матеріал з циліндра доти, поки поршень не буде на заданій висоті від дна циліндра. Потім платформа утримує шток поршня на місці, дозволяючи полімеру нагрітися і виділити ацетальдегід. Наприкінці заданого часу витримування платформа екструдує залишки полімеру з циліндра, рухаючись при цьому з постійною швидкістю. Ці стадії усувають можливість зміни результатів залежно від заповнення циліндра матеріалом під час кінцевої стадії екструзії. Нестабільність завантаження полімеру зменшується, завдяки конструкції циліндра, але завантаження полімеру не автоматизоване.

Ацетальдегід може бути утворений в описаному вище способі в діапазоні температур від 265°C до 305°C. Найбільш повторювані результати одержуються між 275°C і 295°C. Методика показує хороші результати при тривалості часу перебування полімеру в циліндрі від 2 до 15 хвилин. У проміжку від 5 до 10 хвилин має місце найбільша повторюваність і відмінності між результатами для різних матеріалів. Для встановлених в даному винаході чисел, що належать до утворення АА, використовувалося значення температури 295°C і проміжок часу, який дорівнює 5 хвилинам.

Застосування даної методики утворення ацетальдегіду і подальшого тестування дозволяє проводити відбір поліефірних полімерів за параметром утворення ацетальдегіду без необхідності використання великої кількості матеріалу для оцінок, пов'язаних з відливанням преформ пляшок. У даному способі може бути використане всього лише 10 грамів, що робить його ідеальним для дослідження лабораторних зразків.

У даному винаході стало можливим забезпечити подачу частинок поліефірного полімеру, виготовлених без полімеризації в твердій фазі, на наступну стадію формування з розплаву (наприклад, екструзію/лиття під тиском), маючи при цьому як низький залишковий вміст ацетальдегіду, так і низьку швидкість утворення ацетальдегіду. Перевагою є те, що виробництво поліефірних частинок в розплаві більше не повинно ні контролюватися, ні обмежуватися низькими температурами, необхідними для одержання частинок поліефірного полімеру, який має низький вміст залишкового ацетальдегіду (<10 ч./млн.). Замість цього, частинки поліефірного полімеру, що мають низький рівень залишкового ацетальдегіду і низьку швидкість утворення ацетальдегіду, можна одержувати при виробництві поліефірного полімеру в розплаві з прийнятною продуктивністю або швидкістю. За допомогою описаної методики можлива реалізація стійкого способу виробництва в розплаві з широкими технологічними вікнами, в якому додавання поглинача ацетальдегіду не є ні необхідним, ні бажаним, який дозволяє застосовувати каталітичну композицію алюміній/лужний метал або лужноземельний метал і який дозволяє доводити поліефірний полімер до високих значень It.V. За рахунок дезактивації каталітичної системи алюміній/лужний метал або лужноземельний метал, внаслідок якої не відбувається дуже легкого перетворення попередників ацетальдегіду при подальшому переміщенні продукту по трубопроводу після зняття вакууму в способі виробництва тільки в розплаві, а також під час подальшого формування виробів з розплаву, частинки, придатні для ви-

готовлення преформ, можна подавати в агрегат лиття під тиском після зниження вмісту залишкового ацетальдегіду, наприклад, шляхом відгонки. У одному з варіантів здійснення частинки поліефірного полімеру, що мають дуже низький вміст залишкового ацетальдегіду (<3 ч./млн.), одержують видаленням залишкового ацетальдегіду після поліконденсації в розплаві. Так, наприклад, після того як частинки одержані поліконденсацією в розплаві, залишковий вміст присутнього в частинках ацетальдегіду додатково знижують стандартними способами або описаними нижче переважними способами. Кількість залишкового ацетальдегіду в твердих частинках зменшують за допомогою методик, відмінних від способів полімеризації в твердій фазі, які є дорогими і приводять до значного збільшення молекулярної маси. Бажано, щоб вміст ацетальдегіду в твердих частинках був зменшений в твердому стані до рівня 3 ч./млн. або менше без збільшення It.V. частинок більше ніж на 0,03 дл/г. В цьому більш переважному варіанті здійснення частинки не піддають повторному плавленню і видаленню летких речовин для зниження вмісту в них ацетальдегіду, а також не піддають твердофазній полімеризації, яка приводить до збільшення It.V. частинок більше ніж на 0,03 дл/г. Більш переважно, вміст залишкового ацетальдегіду в твердих частинках зменшують до рівня 2 ч./млн. або менше.

Для зменшення вмісту ацетальдегіду в частинках придатна будь-яка стандартна методика, за винятком методик полімеризації в твердій фазі, і переважно відмінна від повторного плавлення/видалення летких продуктів. Наприклад, могла б бути придатною методика обробки у вакуумі, описана раніше як частина методики підготовки зразка для визначення швидкості утворення АА після модифікації цієї методики для гранул; однак для великомасштабного виробництва піч слід було б замінити реактором.

Інший спосіб зниження вмісту ацетальдегіду в твердих частинках без збільшення їх молекулярної маси більше ніж на 0,03 дл/г іменується в даній заявці «відгонкою ацетальдегіду». Згідно з цим способом залишковий вміст ацетальдегіду в частинках зменшують, помішуючи частинки в реактор, так щоб в реакторі вони утворювали шар, вводячи цей шар в зіткнення з потоком газу, що надходить, при швидкості потоку газу, що не перевищує 0,15 ст.куб.фут./хв. на фунт частинок протягом години, і витягуючи з реактора оброблені частинки із зниженим вмістом залишкового ацетальдегіду.

При відгонці під дією газу, газ, такий як повітря або інертний газ, наприклад азот, вводять в зіткнення з частинками поліефірного полімеру або у вигляді попутного потоку, або у вигляді зустрічного потоку, переважно зустрічного потоку, відносно потоку частинок в реакторі безперервної або періодичної дії, переважно безперервної. Температура газу, що вводиться в реактор для відгонки АА, конкретно не обмежується і може мінятися від кімнатної температури до 180°C, але переважно від кімнатної до 70°C або до приблизно 50°C, або до приблизно 40°C і більш переважно мати приблизно кімнатну температуру. Температура газу, що виходить з реактора відгонки, буде приблизно дорівнювати температурі гранул, що вводяться в реактор. Так, наприклад, якщо в реактор надходять частинки з температурою 100°C, то температура газу, що виходить, буде приблизно 100°C +/-20°C. Температура газу, що виходить з реактора, не повинна перевищувати температуру, при якій молекулярна маса частинок підвищується в твердому стані більше ніж на 0,03 дл/г. Час знаходження частинок в реакторі залежить від вихідного вмісту залишкового АА, температури газу і відношення маса частинки/газ, але в основному вказаний час міняється від 0,5 години до 20 годин. Склад газу конкретно не обмежується і включає азот, діоксид вуглецю або атмосферне повітря. Газ не потребує сушіння, оскільки він повинен не сушити гранули, а видаляти з гранул залишковий АА. Однак якщо бажано, то газ може бути висушений.

Хоч відгонка ацетальдегіду зі струменем газу також може відбуватися в осушувачі, що подає сировину в екструдер для виготовлення виробів, переважно подавати в осушувач гранули, які вже містять залишковий ацетальдегід в кількості 3 ч./млн. або менше, для того, щоб зменшити потік газу в осушувані і/або поліпшити якість виробів, виготовлених в екструдері. Крім того, в способі відгонки АА для видалення АА з частинок не потрібний сухий газ, тоді як під час сушіння через частинки пропускають потік висушеного повітря, насамперед, для зниження кількості вологи на поверхні або всередині частинок, причому додатковою перевагою є також видалення АА. Так, в способі відгонки АА як робоче середовище може бути використане і переважно використовується повітря. Оскільки в даному винаході різко знижено вміст залишкового АА, особливо при використанні оптимального співвідношення P:M MR, низьких температур поліконденсації, невеликої кількості алюмінію і низького співвідношення M:Al MR, може з'явитися можливість одержання частинок, що мають низький вміст залишкового АА, наприклад, 10 ч./млн. або менше або 5 ч./млн. або менше, і відмови від окремої стадії відгонки АА або стадії полімеризації в твердій фазі. Залишковий вміст АА в таких продуктах може бути знижений в осушувачі, що подає сировину в екструдер для виготовлення виробів, до 2 ч./млн. або менше. Температура в осушувачі, потік газу, тип осушувача і час перебування гранул в агрегаті будуть впливати на ефективність відгонки АА в осушувачі, що подає сировину в екструдер для виготовлення виробів.

У одному з варіантів здійснення частинки, що мають значення It.V. щонайменше 0,68 дл/г і міру кристалічності в діапазоні від 20% до 55% і мають залишковий вміст ацетальдегіду 3 ч./млн. або більше або 10 ч./млн. або більше, або 20 ч./млн. або більше, або 30 ч./млн. або більше, або 40 ч./млн. або більше, надходять в реактор, переважно через верхню частину реактора, в нагрітому стані (наприклад, від 100°C до 180°C) для збільшення ефективності відгонки АА і утворюють шар гранул, рухаючись під дією сили тяжіння в напрямі донної частини реактора, в той час як через вказаний шар циркулює зустрічний потік газу, наприклад, атмос-

ферного повітря, причому вказаний газ вводять в реактор при температурі, яка знаходиться в межах від кімнатної до 70°С або від кімнатної до 40°С, щоб зменшити, тим самим, залишковий вміст АА в частинках, що вводяться в реактор. Частинки витягують з реактора приблизно через 0,5-20 годин після їх введення у зустрічний потік газу. Хоч реактор може знаходитися під тиском, переважно він не знаходиться під тиском, виключаючи тиск, що створюється струменем газу. Бажано, щоб реактор працював під тиском приблизно 0-5 фунтів/кв.дюйм або атмосферним тиском.

Вміст залишкового ацетальдегіду, присутнього в і/або на оброблених частинках, переважно становить 5 ч./млн. або менше або 3 ч./млн. або менше, або 2 ч./млн. або менше, або 1,5 ч./млн. або менше. Вміст залишкового ацетальдегіду, присутнього в частинках, що надходять в реактор відгонки, після того як вони були одержані в результаті поліконденсації в розплаві і дезактивації/стабілізації за даним винаходом, в основному становить 3 ч./млн. або більше або 5 ч./млн. або більше, або 10 ч./млн. або більше, або 20 ч./млн. або більше, або 30 ч./млн. або більше, або 40 ч./млн. або більше. У іншому варіанті здійснення різниця між вмістом залишкового ацетальдегіду в гранулах, що надходять в реактор відгонки, і гранулах, що виходять з цього реактора, складає щонайменше 2 ч./млн. або щонайменше 4 ч./млн., або щонайменше 7 ч./млн., або щонайменше 10 ч./млн., або 20 ч./млн. або більше, або 30 ч./млн. або більше.

Газ можна подавати в реактор будь-якими стандартними способами, наприклад, за допомогою повітродувки, вентиляторів, насосів і т. п. Потік газу може бути направлений в одну сторону з потоком частинок, в протилежну сторону або перетинати потік частинок в об'ємі реактора. Переважним напрямом руху газу через шар частинок є зустрічний відносно руху частинок в шарі. Газ можна вводити в будь-якій бажаній точці реактора, ефективній для зниження вмісту ацетальдегіду в частинках, що виходять з реактора, в порівнянні з частинками, що надходять в нього. Переважно точка введенні газу знаходиться в нижній половині висоти шару частинок в реакторі і більш переважно в нижній 1/4 висоти шару. Потік пропускають щонайменше через частину шару частинок, переважно щонайменше через 50% об'єму шару, більш переважно щонайменше через 75% об'єму шару частинок. Для застосування за даним винаходом придатний будь-який газ, такий як повітря, діоксид вуглецю і азот. Деякі гази є більш переважними, ніж інші, через їх легку доступність і невисоку вартість. Наприклад, застосування повітря, а не азоту привело б до значного зниження виробничих витрат. Вважалося, що застосування газоподібного азоту потрібно в технологічних операціях, де гарячий потік газу пропускають через шар частинок при температурах вище 180°С, наприклад, в агрегаті попереднього нагрівання або твердофазному реакторі, оскільки азот не викликає окислювальних реакцій, що приводять до зміни забарвлення частинок, які в багатьох інших випадках могли б протікати між поліефірними полімерами і киснем атмосферного повітря. Однак, при збереженні низької температури процесу, так щоб газ, що виходить з реактора, мав температуру, яка не перевищує 190°С, зміна кольору частинок зводиться до мінімуму. У одному з варіантів здійснення газ містить менше 90 об'ємних % азоту або менше 85 об'ємних % азоту, або менше 80 об'ємних % азоту. У іншому варіанті здійснення газ містить кисень в кількості 17,5 об'ємних % або більше. Переважним є застосування повітря атмосферного складу (склад повітря в місці розташування заводу, на якому встановлений реактор) або повітря, яке не піддавали розділенню на компоненти або очищенню. У впускний отвір реактора бажано подавати атмосферне повітря. Хоч повітря, при бажанні, можна висушити, висушування повітря не є необхідним, оскільки метою є видалення ацетальдегіду з частинок.

Придатним є будь-який реактор, в якому можна розмістити частинки і забезпечити надходження і вихід газу і частинок. Наприклад, застосовують реактор, який має щонайменше один вхідний отвір для газу і вхідний отвір для частинок поліефірного полімеру, вихідний отвір для газу і вихідний отвір для оброблених частинок. Реактор переважно є теплоізольованим для збереження тепла. Бажано, щоб впускний отвір для газу і вихідний отвір для оброблених частинок були розташовані нижче випускного отвору для газу і вхідного отвору для частинок, причому переважно, щоб випускний отвір для газу і вхідний отвір для частинок були розташовані біля верхньої частини реактора і впускний отвір для газу і вихідний отвір для оброблених частинок були розташовані біля дна реактора. Газ переважно вводять в розташований в реакторі шар частинок на висоті приблизно $^1/_2$ або більш бажано на висоті приблизно нижньої $^1/_4$ висоти шару в реакторі. Частинки переважно вводять у верхню частину реактора, і під дією сили тяжіння вони рухаються до дна реактора, в той час як газ переважно рухається назустріч напрямку руху частинок. Частинки скупчуються в реакторі, утворюючи шар частинок, і під дією сили тяжіння повільно рухаються в нижню частину реактора до вихідного отвору для оброблених частинок на дні реактора. Висота шару частинок не обмежується, але при безперервному способі переважно висота є в основному постійною і складає не менше 75% висоти реактора, який містить частинки в зоні відгонки. Реактор переважно має відношення висоти до діаметра L/D щонайменше 2 або щонайменше 4, або щонайменше 6. Хоч описуваний спосіб можна реалізувати в періодичному або півперіодичному режимі, при яких відсутній потік частинок, і потік газу можна пропускати через шар частинок в будь-якому напрямі, переважно спосіб є безперервним, де потік частинок безперервно рухається від вхідного отвору для частинок до вихідного отвору для частинок, в міру того як частинки подаються в реактор.

Придатна швидкість потоку газу, який вводиться в реактор і проходить через щонайменше частину шару частинок, є такою швидкістю, яка достатня для зменшення кількості залишкового ацетальдегіду в частинках, що виходять з реакто-

ра, в порівнянні з частинками, що вводяться в реактор. Наприклад, для кожного одного (1) фунта частинок, що завантажуються в реактор протягом години, відповідні швидкості потоку газу, що вводиться в реактор, складають щонайменше 0,0001 стандартного кубічного фута на хвилину (SCFM) або щонайменше 0,001 ст.куб.фут./хв., або щонайменше 0,005 ст.куб.фут./хв. Також придатні високі швидкості потоку, але вони не є необхідними, і швидкість потоку газу потрібно підтримувати переважно низькою, щоб уникнути необов'язкового витрачання енергії газовими насосами, вентиляторами або повітродувками. Крім того, небажано понадміру охолоджувати або висушувати частинки, оскільки досягнення будь-якої з цих цілей або їх обох, як правило, вимагає використання великих швидкостей потоку газу. Швидкість газового потоку переважно в будь-якому випадку не вище 0,15 ст.куб.фут./хв. або не вище 0,10 ст.куб.фут./хв., або не вище 0,05 ст.куб.фут./хв., або навіть не вище 0,01 ст.куб.фут./хв. на кожний один (1) фунт завантажених частинок протягом години.

Оптимальні умови проведення процесу для зведення до мінімуму окислювальних реакцій, зміни кольору, збереження It.V. частинок і видалення ацетальдегіду при збереженні низьких виробничих витрат являють собою введення газу при кімнатній температурі, подачу частинок з температурою в діапазоні 150-170°C у вертикальний циліндричний реактор при швидкості потоку повітря в діапазоні від 0,002 ст.куб.фут./хв. до 0,009 ст. куб.фут./хв. на 1 фут/ч. ПЕТ. Розмір реактора є таким, щоб час перебування частинок в реакторі складав в середньому приблизно від 0,5 до 20 годин або більш переважно від 3 до 15 годин.

Бажано, щоб досліджувані зразки ПЕТ, одержані при каталізі системою Li/Al у визначеній концентрації, мали більш низькі максимальні температури кристалізації при охолоджуванні з розплаву (T_{cc}), ніж контрольні зразки, одержані при Sb-каталізі. Якщо T_{cc} знижується, це показує, що швидкість кристалізації з розплаву стала повільнішою. Більш повільні швидкості кристалізації з розплаву можуть привести до меншої каламутності відлитих виробів, наприклад, преформ. Більш повільні швидкості кристалізації з розплаву дають можливість застосовувати більш низькі температури циліндра екструдера, що, в свою чергу, буде потребувати більш короткого часу охолоджування і приведе до скорочення часу циклу лиття під тиском. Перероблювальні підприємства повинні оцінити зростання продуктивності, пов'язане із зменшенням часу циклу лиття під тиском.

Як показують дані таблиці 4 прикладу 2, при фіксованому співвідношенні Li:Al MR, яке дорівнює 4, досліджувані зразки ПЕТ, одержані при каталізі більш високими рівнями Li і Al і при більш низьких температурах полімеризації, мають більш низькі максимальні температури кристалізації зі склоподібного стану при нагріванні (T_{ch2}), ніж контрольні зразки, одержані при Sb-каталізі. Крім того, зразок з самою низькою T_{ch2} включав найбільшу кількість фосфору, доданого на пізній стадії одержання продукту.

У іншому планованому експерименті (діапазони наведені в дужках) змінювали вміст алюмінію (10-40 ч./млн.), співвідношення Li:Al MR (1-5), температуру (275-285°C) і співвідношення P:M MR (0-1), причому джерелом фосфору була фосфорна кислота. Значення T_{cc} змінювалося від 150 до 161°C, при середньому значенні 156°C. При співвідношенні Li:Al MR, яке дорівнює 5, T_{ch2} значно швидше знижувалася при підвищенні рівнів алюмінію від 10 до 40 ч./млн., ніж при співвідношенні Li:Al MR, яке дорівнює 1.

Якщо T_{ch2} знижується, це показує, що швидкість кристалізації зі склоподібного стану стає швидшою. Більш швидка кристалізація зі склоподібного стану бажана при виробництві термоформованих піддонів і для виробників полімерів, які необов'язково кристалізують аморфні гранули перед полімеризацією в твердому стані.

Частинки за даним винаходом, безпосередньо або з включенням проміжної упаковки, упаковують розсипом у відвантажувальну тару, яку потім відправляють споживачам або дистриб'юторам. Переважно піддавати кристалізовані частинки будь-якому варіанту здійснення способу, описаного в даній заявці, крім твердофазної полімеризації частинок, в будь-який момент часу до упаковки частинок у відвантажувальну тару. За винятком твердофазної полімеризації, частинки можуть бути піддані різним додатковим стадіям обробки в проміжку між будь-якими з конкретно описаних стадій.

Відвантажувальна тара являють собою місткості, застосовувані для доставки по землі, по морю або по повітрю. Приклади включають залізничні вагони, контейнери для тягачів з напівпричепом, картонні коробки Gaylord, корпуси судів або будь-які інші місткості, які застосовуються для транспортування готових поліефірних частинок споживачеві. Споживачами, як правило, є перероблювальні підприємства, які переробляють полімерні частинки в преформи або інші литі вироби.

У відвантажувальній тарі міститься розсип частинок поліефірного полімеру. Розсип займає об'єм не менше 3 кубічних метрів. У переважних варіантах здійснення полімерна маса у відвантажувальній тарі займає об'єм щонайменше 5 кубічних метрів або щонайменше 10 кубічних метрів.

У одному з варіантів здійснення розроблені готові частинки поліефірного полімеру, що мають середнє значення 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, які одержані полімеризацією в розплаві і мають залишковий вміст ацетальдегіду, який дорівнює 10 ч./млн. або менше або 5 ч./млн. або менше; де вказані частинки містять алюміній в кількості щонайменше 3 ч./млн. або щонайменше 5 ч./млн., або щонайменше 10 ч./млн., або щонайменше 15 ч./млн., або щонайменше 20 ч./млн. з розрахунку на масу полімеру. Переважно, поліефірні частинки у відвантажувальній місткості також мають міру кристалічності щонайменше 20%, переважно щонайменше 30%; і частинки також містять відмінний від нуля рівень лужноземельного металу або лужного металу, нарівні з відмінним від нуля вмістом фосфору. Більш переважно, швидкість утворення АА в цих частинках складає

менше 20 ч./млн. або менше 18 ч./млн., або менше 16 ч./млн., або менше 14 ч./млн., або менше 12 ч./млн., або менше 10 ч./млн., і частинки мають параметр яскравості L* щонайменше 55 або щонайменше 60, або щонайменше 65, або щонайменше 70, або щонайменше 73, або щонайменше 76, за відсутності поглиначів АА. Бажано, щоб частинки були упаковані у відвантажувальну тару. Найбільш переважно, щоб частинки не були одержані полімеризацією в твердій фазі. Під «готовими» частинками маються на увазі частинки, які були піддані виробником полімеру всім стадіям обробки, необхідним для одержання частинок, готових для завантаження в бункер осушувача, сполученого з агрегатом для лиття, або безпосередньо в агрегат для лиття, що застосовується для перетворення частинок на вироби, без якої-небудь додаткової обробки, здійснюваної виробником полімерних частинок.

Вироби можна формувати з розплаву продукту за допомогою будь-якої традиційної методики, відомої фахівцеві. Наприклад, розплав продукту, необов'язково одержаного полімеризацією в твердій фазі, який кристалізований до міри кристалізації щонайменше 20%, подають в агрегат для екструдування розплаву і лиття розплаву під тиском в форми, такі як преформи, придатні для формування з роздуванням і витяганням в місткості для напоїв або харчові місткості, або в агрегат для лиття під тиском, або в агрегат, призначений тільки для екструдування інших форм, наприклад, листів. Відомі придатні способи формування виробів, і вони включають екструзію, пневмоформування з екструзією, лиття розплаву, лиття під тиском, спосіб розплав-форма, формування з роздуванням і витяганням (SBM), термоформування і т. п.

Приклади різних видів формованих виробів, які можуть бути виготовлені з розплаву продуктів і поліефірних полімерних композицій за даним винаходом, включають листи; плівку; упаковку і місткості, наприклад, преформи, пляшки, банки і піддони; стрижні; трубки; кришки; а також нитки і волокна. Прикладами різних типів пляшок, які виготовляють з кристалізованих гранул за даним винаходом, є пляшки для напоїв з поліетилентерефталату, придатні для зберігання води або газованих напоїв, і пляшки для напоїв, одержані термічною усадкою, придатні для зберігання напоїв, які розливають в пляшки гарячими. Прикладами піддонів є подвійні термостійкі піддони і інші СРЕТ-піддони.

Придатні способи виготовлення виробів включають:

(і) введення твердих частинок поліефірного полімеру, які містять:

залишки алюмінію;

залишки лужноземельних металів або лужних металів, або залишки лужних сполук;

залишки фосфору;

мають міру кристалічності щонайменше 20%; і

мають залишковий вміст ацетальдегіду 10 ч./млн. або менше,

і не містять поглиначів органічних альдегідів, в зону обробки розплаву і плавлення частинок з утворенням розплаву поліефірної полімерної композиції; і

(іі) формування виробів, що включають листи, нитки, волокна або литі вироби, з розплаву полімерної композиції.

У даному варіанті здійснення каталізовані поліефірні полімерні частинки, одержані в розплаві, мають високе значення It.V. і придатні для подачі в зону обробки розплаву, оскільки вони мають як низький вміст ацетальдегіду, так і низьку швидкість утворення ацетальдегіду за відсутності поглиначів ацетальдегіду в частинках, що подаються в зону обробки розплаву. У даному варіанті здійснення залишковий вміст ацетальдегіду складає менше 10 ч./млн., або ж він може бути знижений до менше ніж 10 ч./млн. видаленням ацетальдегіду потоком газу з частинок, одержаних способом поліконденсації в розплаві. Далі, дезактиватор каталізатора, що додається в розплав на пізній стадії одержання полімеру, щонайменше частково інгібує залишки каталізатора в полімері, сповільнюючи каталітичне перетворення попередників ацетальдегіду на ацетальдегід. У цьому варіанті здійснення частинки, що подаються в зону обробки розплаву, переважно не складаються з полімеру, одержаного твердофазною полімеризацією. Поліефірні частинки, одержані синтезом тільки в розплаві, мають незначний градієнт молекулярної маси від поверхні до центра і зазнають невеликої втрати It.V. при формуванні з розплаву в порівнянні із звичайними поліефірами. Наприклад, пляшки і/або преформи і, зокрема, пляшки для напоїв, наприклад, пляшки для газованих безалкогольних напоїв або води, виготовлені з частинок за даним винаходом, і різниця значень It.V. частинок і преформ і/або пляшок 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. '

У іншому варіанті здійснення у литих виробах переважно відсутній органічний поглинач ацетальдегіду. Інгредієнти, що додаються до твердих поліефірних частинок на стадії формування з розплаву, переважно не включають органічних поглиначів ацетальдегіду.

Кількість АА в і/або на відлитому виробі може бути виміряна за методикою ASTM F2013-00. Вміст АА в подрібненій 20-унцевій преформі становить 9 ч./млн. або менше або 7 ч./млн. або менше, або 5 ч./млн. або менше, або 4 ч./млн. або менше при вимірюванні преформи, відлитої при температурі циліндра 285°С і часі перебування полімеру в агрегаті приблизно 2 хвилини. Преформи можуть бути виготовлені з частинок за даним винаходом при різних температурах циліндра для лиття під тиском і різному часі обробки. Конкретні умови лиття під тиском наведені тут тільки як контекст до вказаних числових значень вмісту АА в преформах і не обмежують винахід конкретними умовами лиття під тиском. Альтернативно, вміст АА в преформах, виготовлених з частинок за даним винаходом, знижується щонайменше на 20% або щонайменше на 30% або більше, або щонайменше на 40% або більше, або щонайменше на 50% або більше, або щонайменше на 60% або

більше, або щонайменше на 70% або більше, в порівнянні з преформами, виготовленими з композиції без добавки стабілізатора і/або дезактиватора каталізатора. Вміст залишкового ацетальдегіду вимірюють у виробі, наприклад, в преформі. У цьому випадку не треба плавити зразок преформи повторно (виробництво в розплаві вважається першим плавленням), оскільки частинки піддавалися плавленню в агрегаті для лиття під тиском. Кількість залишкового ацетальдегіду, який є в частинках після сушіння, але до лиття під тиском, повинна бути віднята із значення залишкового вмісту ацетальдегіду, одержаного для преформ.

При формуванні з розплаву в екструдері можуть бути додані в екструдер інші компоненти для поліпшення характеристик гранул. Ці компоненти можуть бути додані до маси поліефірних гранул в чистому вигляді або в рідкому носії, або можуть бути додані до маси поліефірних гранул у вигляді твердого поліефірного концентрату, що містить щонайменше приблизно 0,5 мас. % компонента, розчиненого в поліефірному полімері. Типи придатних компонентів включають кислоти, сприяючі кристалізації, модифікатори удароміцності, речовини для змащування поверхні, засоби, сприяючі відділенню виробів з полімеру одного від одного, антиоксиданти, реагенти, що поглинають ультрафіолетове світло, барвники, затравки для кристалізації, засоби, що збільшує швидкість повторного нагрівання, клейкі добавки для пляшок (що зменшують клейкість), наприклад, тальк, а також наповнювачі і т. п. Всі ці і багато які інші види добавок, а також їх застосування добре відомі в даній галузі і не вимагають докладного обговорення.

Як указано вище, дезактиватори каталізатора додають на пізніх стадіях поліконденсації або після її завершення, але до тверднення полімеру. У іншому варіанті здійснення, хоч основну масу дезактиватора каталізатора додають на пізніх стадіях поліконденсації або після її завершення, але до тверднення полімеру, частина дезактиватора каталізатора може бути додана раніше, під час поліконденсації. Потрібно враховувати вплив будь-якої ранньої добавки дезактиватора каталізатора на швидкість одержання продукту; отже, на ранніх стадіях потрібно додавати, якщо взагалі додавати, лише невелику частину дезактиватора. На доповнення до варіанта здійснення даного винаходу, в якому всю кількість дезактиватора додають під час одержання поліефірного полімеру в розплаві, в іншому варіанті здійснення частину загальної кількості дезактиватора додають до поліефірному полімеру щонайменше в дві стадії, один раз в розплав поліефірного полімеру при його одержанні і повторно в будь-який момент часу після тверднення поліефірного полімеру і до того, як будуть відформовані вироби з поліефірного полімеру, наприклад, під час формування виробів з розплаву поліефірного полімеру, яке звичайно проводять в екструдері або агрегаті для лиття під тиском. У ще одному додатковому варіанті здійснення всю кількість дезактиватора додають після тверднення і до виготовлення виробів.

Часткове або повне додавання сполуки фосфору після тверднення полімеру, одержаного способом полімеризації в розплаві, може бути здійснене або змішуванням дезактиватора каталізатора з розплавом частинок поліефірного полімеру з утворенням твердого концентрату поліефірних полімерних частинок, що містять випадковим чином диспергований дезактиватор каталізатора, після чого цей концентрат додають в зону формування виробів з розплаву, нарівні з основним потоком поліефірних частинок; або потік дезактиватора каталізатора може бути доданий безпосередньо у вигляді потоку чистої речовини або у вигляді суспензії або дисперсії, одержаної в рідкому носії, в потік частинок поліефірного полімеру в зону формування виробів з розплаву. Так, розроблений варіант здійснення, в якому аморфні поліефірні полімери одержують способом поліконденсації в розплаві без додавання дезактиватора каталізатора на пізній стадії, з подальшим змішенням дезактиватора каталізатора з поліефірним полімером шляхом екструзійного змішування або на одній зі стадій лиття під тиском, що проводяться в екструдері, наприклад, на стадії, яку використовують для введення сухих, рідких або розплавлених інгредієнтів в потік поліефірного полімеру, що надходить в екструдер, або яку використовують для виготовлення литих виробів шляхом екструзії в способі лиття під тиском, або шляхом змішування в будь-якому іншому змішувачі.

У цьому варіанті здійснення змішувач, в якому здійснюють введення дезактиватора каталізатора, може являти собою частину способу лиття під тиском, або він може бути окремою стадією, попередньою литтю під тиском. Дезактиватор каталізатора можна вводити в чистому вигляді, в рідкому носії або за допомогою полімерного концентрату. Введення в чистому вигляді або в рідкому носії є більш переважним, оскільки реакція з каталізатором в полімерному носії може бути менш ефективною. Якщо дезактиватор каталізатора є рідким і доданий в чистому вигляді, для покривання гранул рідкою добавкою перед їх надходженням в екструдер може бути використаний міксер, працюючий в умовах зовнішнього середовища. Якщо використаний спосіб з полімерним концентратом, то гранули концентрату можуть бути змішані в умовах зовнішнього середовища з гранулами полімеру, одержаного виключно в розплаві, для одержання суміші типу «сіль і перець» (суміш, що складається з частинок різного забарвлення). Аналогічні коментарі і підходи застосовують до змішування в розплаві дезактиватора каталізатора з гранулами, одержаними полімеризацією в твердій фазі.

Цей варіант здійснення є особливо вигідним, якщо гранули одержані полімеризацією в твердій фазі. Введення дезактиватора каталізатора в розплав може в деяких випадках знизити швидкість полімеризації в твердій фазі. Якщо бажана твердофазна полімеризація поліефірних гранул, переважно додавати дезактиватор каталізатора після того, як гранули піддали твердофазній полімеризації.

Даний винахід може бути додатково проілюстрований додатковими прикладами варіантів здійснення винаходу, хоч потрібно розуміти, що ці приклади включені в опис тільки з ілюстративною

метою, і не мається на увазі, що вони обмежують об'єм винаходу.

Приклади

Всі поліефіри з високими значеннями IV в прикладах одержували виключно в розплаві, тобто молекулярну масу одержаних в розплаві поліефірів, на яку вказують значення Ih.V. або It.V., не збільшували в твердому стані.

Поліефіри, комерційно доступні від Eastman Chemical Company під маркою СВ-12, піддавали дослідженню кожного разу, коли виконували тест на утворення АА в експериментальних зразках. Вміст АА в преформах, виготовлених з СВ-12, полімеру, одержаного в типових умовах виробництва і полімеризованого в твердій фазі, вважається прийнятним для застосувань, пов'язаних з газованими безалкогольними напоями. Результати по утворенню АА в цьому комерційно доступному поліефірі розглядалися як опорна точка: швидкості утворення АА, які менше або дорівнюють величині утворення АА в гранулах комерційного полімеру СВ-12, дозволяли прогнозувати прийнятний вміст АА в преформах, призначених для газованих безалкогольних напоїв.

Для деяких полімерів, застосовуваних у виробництві пляшок для води, потрібний суттєво менший вміст АА в преформах, в порівнянні з СВ-12, що виділяється. У типових умовах лиття преформи з СВ-12 містять 9-11 ч./млн. АА залежно від розмірів екструдера і т. п. У випадку деяких пляшок для води існують технічні умови для преформ, які вимагають вмісту АА, який дорівнює 3 ч./млн. Це відповідає зменшенню вмісту АА в преформах приблизно на 70% відносно СВ-12.

Процентне зменшення вмісту АА в преформах розраховують, віднімаючи цільовий вміст для води з середнього значення СВ-12, ділячи одержану різницю на середнє значення для СВ-12 і множачи на 100. У тексті прикладів згадується процентне зменшення інших характеристик. Повинна бути встановлена точка порівняння, така як основний випадок (полімер без фосфору), або контрольний полімер, одержаний при Sb-каталізі, і його характеристики потрібно використовувати замість середнього значення для СВ-12 в наведеному вище описі розрахунку % зменшення. Якщо існують дані декількох експериментів для основного випадку або Sb-контролю, то в розрахунках використовують середнє значення характеристики для декількох експериментів. Повинні бути визначені експериментальні дані для полімеру, що містить Li/Al, і його характеристики використовуються замість цільового вісту для води в наведеному вище описі розрахунку % зменшення. Якщо існують повторювані серії експериментальних даних для Li/Al, то в розрахунках використовують середнє значення характеристик для серії експериментів.

Колірні параметри вимірюють для поліефірних полімерів, подрібнених до стану порошку, що проходить через сито з комірками 3 мм. Вимірювання проводять у відбитому світлі (включаючи дзеркальне відбиття) з використанням приладу HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA), в якому використана оптична геометрія сфери розсіяне світло/8° (освітлення/кут огляду). Дані реєструють, використовуючи шкалу CIELAB зі світловідбивальним параметром D65 і кутом зору 10°. Спектрофотометр калібрований рівномірно, причому при калібруванні згідно з рекомендаціями HunterLab застосовували і підтримували УФ-контроль. На відбивальний порт встановлюють необов'язкову скляну пластину для зведення до мінімуму забруднення сфери. Порошки поміщують в кювету з оптичного скла. Колірні параметри вимірюють в кюветі, а саме, в кюветі з оптичного скла з ходом променя 33 мм, яку можна придбати у HunterLab. Порошки ущільнюють вібрацією протягом 20 секунд, використовуючи лабораторний прилад Mini-Vortexer (VWR International, West Chester, PA). Скляну кювету встановлюють на одному рівні з відбивальним портом і закривають чорною непрозорою кришкою. Вимірюють характеристики вмісту однієї кювети, після чого кювету прибирають і замінюють з метою одержання в загальній складності трьох вимірювань для кожного зразка. Зареєстроване значення повинно являти собою середнє трьох вимірювань.

Зі зразків одержують три прозорі литі диски з використанням Daca MicroCompounder/MicroInjector. Литі диски мають товщину 67 міл і діаметр 2,9 см. Застосовують наступні зразкові умови відливання зразків: температура шнека 278°С, температура циліндра 283°С, температура форми 14°С, тиск лиття 120 фунт/кв.дюйм. і струмінь азоту через живильний отвір 1,4 ст.куб.фут.год. Кожного разу, коли відливають диски з експериментальних зразків, пресують диски з комерційно доступних поліефірів Eastman Chemical Company, наприклад СМ-1. СМ-1 являє собою полімер, одержаний в типових умовах виробництва і полімеризований в твердому стані.

Вимірювання колірних параметрів дисків (L*, a*, b* і каламутність) проводять на приладі HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA), в якому використана оптична геометрія сфери розсіяне світло/8° (освітлення/кут огляду). Застосовують колірну шкалу CIELAB зі світловідбивальним параметром D65 і кутом зору 10°. Три диски складають разом, одержуючи зразок товщиною приблизно 200 міл (0,51 см). Складені диски поміщують в тримач для зразків, що є всередині інструмента, так щоб поверхня з найбільшою площею була розташована перпендикулярно джерелу світла. Вимірювання колірних параметрів проводять в режимі повного пропускання (TTRAN), в якому вимірюється як світло, що пройшло безпосередньо через зразок, так і дифузно розсіяне світло. Параметри при довільній товщині можуть бути обчислені згідно з наступними формулами:

$$T_h = T_o 10^{-\beta h}$$

$$\beta = \frac{\log\left(T_o / T_d\right)}{d}$$

де

T_h = пропускання при цільовій товщині,

T_0 = пропускання за відсутності поглинання,

β = коефіцієнт поглинання,

T_d = поглинання, виміряне для зразка,

h = цільова товщина,

d = товщина зразка.

Каламутність визначають як розсіяння світла всередині або на поверхні майже прозорого зразка, яке є причиною серпанку, видимого в світлі, що проходить. Значення каламутності в світлі, що проходить, являє собою відношення розсіяного світла до загальної кількості світла, що пропускається зразком, і це значення розраховують за наступною формулою:

$$Haze = \left(\frac{Y_{Diffusetransmission}}{Y_{Totaltrans\,mission}} \right) \times 100$$

Каламутність вимірюють на трьох дисках, використовуючи BYK-Gardner HazeGuard Plus, згідно з ASTM D1003, спосіб A.

Швидкість повторного нагрівання кожного з литих дисків визначають наступним способом. Диск поміщують на опору, яка стикається із зразком тільки вздовж його краю. Потім виконавчий механізм автоматично переміщує диск під пірометр і проводиться вимірювання вихідної температури (T_i). Потім диск переміщують так, щоб він виявився на визначеній відстані під корпусом лампи, в який поміщена лампа розжарювання (проекційна лампа GE DYH, 250В, 120 Вт), працююча при потужності 60 Вт. Зразок піддають дії випромінюваного світла протягом 20 секунд. Колірна температура лампи становить приблизно 2200°C. Після нагрівання диск автоматично повертається в пірометр, де протягом двох секунд після вимкнення лампи фіксують поверхневу температуру (T_f) центральної області диска з тієї сторони, яка була повернута до лампи (лицьової сторони). Між послідовними тестами здійснюють 90-секундний цикл охолоджування, під час якого вентилятор охолоджує корпус лампи перед завантаженням наступного зразка. Значення RIT розраховують відніманням T_f контрольного зразка без добавок, сприяючих повторному нагріванню, з T_f зразка, що містить такі добавки.

Зразки ПЕТ, що містять сурму і фосфор, досліджують на вміст металів за допомогою рентгенівської флуоресцентної спектроскопії (XRF). Зразки ПЕТ, що містять алюміній, літій і/або фосфор, досліджують на вміст металів за допомогою оптичної емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OES). Для проведення ICP-OES зразків з розділу прикладів використовують спосіб ICP-OES, який включає розкладання ПЕТ в сірчаній і азотній кислоті на гарячій плитці з подальшим аналізом водного зразка. Для ICP-вимірювання вмісту алюмінію в ПЕТ існує більша кількість можливих фонових забруднень в порівнянні з визначенням літію в ПЕТ. Так, в прикладі 2 вміст Al і Li двічі вимірюють в кварцових посудинах для зведення до мінімуму фонових алюмінійвмісних домішок. Далі описаний одиночний тест в стандартному скляному посуді, який використовується в інших прикладах. Методика дослідження наступна.

Приготування зразків:

У 100-мл кварцову склянку відважують приблизно 1,0 г полімеру. Додають приблизно 5 мл концентрованої H_2SO_4. Закривають склянку зверху годинниковим склом. Аналогічно проводять холостий дослід, за винятком того, що в кислоту не вносять зразок. Поміщують склянки на гарячу плитку і нагрівають в слабому режимі (~100°C) до початку обвуглювання. В цей момент починають по краплях додавати концентровану HNO_3, поступово збільшуючи нагрівання доти, поки розчин не стане прозорим. Кип'ятять протягом ще приблизно 30 хв. в режимі найбільшої тепловіддачі (приблизно 400°C). Охолоджують до кімнатної температури. Кількісно переносять вміст склянки в 100-мл мірну колбу. Додають Sc як внутрішній стандарт до вмісту 1 ч./млн. і розбавляють до відмітки водою з опором 18 Мом.

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

Конфігурація обладнання:

Розпилювальна камера: з кварцового скла, вихрова-неекранована;

розпилювач: концентричний з кварцового скла;

інжектор: внутрішній діаметр 2 мм, кварц;

потужність плазмового пристрою: 1450 Ват;

потік повітря плазми: 18 л/хв.;

допоміжний потік: 0,2 л/хв.;

потік розпилювача: 0,65 л/хв.;

споживання зразка: 1,56 л/хв.

Параметри методики:

Аналітичні лінії:

Al - 396,53 нм осьова проекція плазми;

Li - 670,784 нм радіальна проекція плазми;

Лінія внутрішнього стандарту:

Sc - 361,383 нм осьова проекція плазми.

Калібрування інструмента - 2-точкове калібрування з використанням зразка, що не містить визначуваних елементів, і еталонних стандартів NIST, розбавлених до концентрації 1 ч./млн.

Зразки відбирають за допомогою всмоктування і аналізують, повторюючи аналіз три рази. Реєструють середнє значення трьох вимірювань.

Значення It.V., згадувані в тексті даного опису, наведені в одиницях дл/г і розраховані, виходячи з характеристичної в'язкості, виміряної при 25°C в суміші 60 мас. % фенолу і 40 мас. % 1,1,2,2-тетрахлоретану. Зразки полімерів розчиняють в цьому розчиннику в концентрації 0,25 г/50 мл. Для зразків з розділу прикладів в'язкість розчинів полімерів визначають з використанням віскозиметра Rheotek Glass Capillary. Опис принципів роботи даного віскозиметра може бути знайдений в ASTM D 4603. Наведену в'язкість розраховують на основі виміряної в'язкості розчину. Наведені нижче рівняння описують ці вимірювання в'язкості розчину і подальші обчислення, які приводять до одержання значень Ih.V. і потім It.V., виходячи з Ih.V.:

$$\eta_{inh} = [\ln(t_s / t_0)] / C,$$

де

η_{inh} = наведена в'язкість при 25°C і концентрації полімеру 0,5 г/100 мл в суміші 60 мас. % фенолу і 40 мас. % 1,1,2,2-тетрахлоретану;

ln = натуральний логарифм;

t_s = час витікання зразка через капілярну трубку;

t_0 = час витікання чистого розчинника через капілярну трубку;

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

Характеристична в'язкість являє собою граничне значення питомої в'язкості полімеру при нескінченному розбавленні. Вона визначається наступними рівняннями:

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

де:

η_{int} = характеристична в'язкість;

η_r = відносна в'язкість = t_s/t_0;

η_{sp} = питома в'язкість = η_r-1.

Калібрування інструмента включає триразове тестування стандартних еталонних речовин з подальшим застосуванням відповідних математичних рівнянь для одержання «прийнятих» значень Ih.V. Застосовувані для калібрування три значення повинні знаходитися в діапазоні 0,010; якщо вони не попадають в цей діапазон, усувають проблеми і повторюють тестування стандарту доти, поки не будуть одержані три послідовних результати, що попадають у вказаний діапазон.

Фактор калібрування = «прийняте» значення Ih.V. еталонної речовини/середнє трьох вимірювань.

Характеристична в'язкість (It.V. або η_{int}) може бути визначена з використанням рівняння Більмейєра таким чином:

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

Посилання на визначення характеристичної в'язкості (співвідношення Більмейєра): J.Polymer Sci, 4, pp. 83-86 (1949).

Альтернативно, в'язкість розчину полімеру визначають з використанням віскозиметра Viscotek Modified Differential Viscometer. Опис принципів дії віскозиметрів диференціального тиску може бути знайдений в ASTM D 5225. Не скоректовану наведену в'язкість (η_{int}) кожного зразка розраховують з даних Viscotek Model Y501 Relative Viscometer, використовуючи наступне рівняння:

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

де: P_2 = тиск в капілярі P_2;

P_1 = тиск в капілярі P_1;

ln = натуральний логарифм;

K = константа в'язкості, одержана при вимірюванні еталонного зразка;

C = концентрація полімеру в грамах на 100 мл розчинника.

Скореговане значення Ih.V., засноване на калібруванні за допомогою стандартних еталонних матеріалів, розраховують таким чином:

Скореговане значення Ih.V. = розраховане значення Ih.V. x фактор калібрування.

Диференціальну сканувальну калориметрію проводять з використанням приладу Mettler-Toledo 821e в струмені азоту. Калориметр калібрують з використанням іридієвого і свинцевого стандартів. Зразки масою 10 мг перший раз сканують при нагріванні від кімнатної температури до 290°C при швидкості 20°C/хв., витримують при цій температурі 2 хвилини, видаляють з апарату, використовуючи пристрій для автоматичної роботи із зразками, з метою охолоджування до кімнатної температури, сканують другий раз при швидкості 20°C/хв. до 290°C, витримують при цій температурі протягом 2 хвилин і потім здійснюють кероване охолоджування до кімнатної температури при швидкості 20°C/хв. Для визначення сукупності термічних властивостей використовують програмне забезпечення приладу. Температуру переходу в склоподібний стан визначають як середню точку ступеневої зміни теплового потоку близько 80°C. Нульову лінію розраховують між приблизно 110°C і 280°C. Температуру екзотермічного максимуму (якщо він присутній) визначають як T_{ch} або температуру кристалізації при нагріванні, і теплоту кристалізації розраховують з інтеграла площі на екзотермічній стороні нульової лінії. Температуру плавлення, позначувану T_m, визначають як максимальну температуру на ендотермічній стороні нульової лінії, і теплоту плавлення розраховують з інтеграла площі на ендотермічній стороні нульової лінії. Питому теплоту плавлення визначають як різницю між теплотою плавлення і теплотою кристалізації. Температуру кристалізації при охолоджуванні, позначувану T_{cc}, визначають як момент екзотермічного максимуму в тій частині дослідження, коли здійснюють кероване охолоджування.

Каламутність розчину вимірюють нефелометрією. Зразок (2,3 г) і 30 мл розчинника (30% гексафторізопропанолу, 70% метиленхлориду по об'єму) поміщують в 8-драхмовий флакон. Дають розчинитися органічній частині зразка поліефірного полімеру. Потім розчин у флаконі безпосередньо вимірюють на приладі Hach Ratio Turbidimeter. Значення реєструють в нефелометричних одиницях каламутності (ntu), і ці значення являють собою середні величини чотирьох вимірювань. При кожному вимірюванні зразків фіксують чотири значення для стандарту Gelex 0-20 NTU.

Олігомер ПЕТ, використовуваний як вихідна речовина у всіх наведених прикладах, має міру конверсії за даними протонного ЯМР приблизно 94-96,5%. Вміст IPA становить приблизно 2,0-2,2 мол. %. Вміст DEG становить приблизно 4,6-4,8 мол. %.

Підбір колби і мішалки може впливати на час, необхідний для завершення реакції, у випадку припинення реакції по досягненні заданого обертального моменту мішалки. Вибирають лопатеву

мішалку для досягнення типової відповідності з використовуваною колбою. Перед запуском реакції в колбу поміщують зубну пасту і потім забезпечують колбу лопатевою мішалкою, полімерною насадкою, тефлоновою трубкою з носиком і шлангом. Колбу перевертають, при цьому підіймають мішалку і обертають її руками. Визначають площу чистої поверхні по обидві сторони від центра. Ширина чистої поверхні повинна загалом знаходитися в межах від 1,7 до 2,7 см. Перед використанням колбу промивають водою і ацетоном.

Для проведення поліконденсації в півлітрову, одногорлу, круглодонну колбу, вибрану в попередньому параграфі, відважують подрібнений олігомер (103 г). У колбу додають розчин каталізатора. Колбу забезпечують лопатевою мішалкою з нержавіючої сталі 316L, підібраної згідно з попереднім параграфом, і скляною полімерною насадкою, забезпеченою тефлоновою трубкою з носиком і шлангом. Після приєднання полімерної насадки до бічного кронштейна і шланга для продування виконують два продування азотом під тиском 50 тор.

Полімерні диски, одержані в лабораторних умовах, остигають в напрямі від зовнішньої частини (де полімер стикається з колбою) до внутрішньої частини (де полімер стикається зі стрижнем мішалки; найбільш віддалена від поверхні частина диска знаходиться в центрі, де розташований стрижень мішалки). При охолоджуванні полімерних дисків, одержаних в лабораторії, може спостерігатися утворення деякої кількості АА. В умовах промислового виробництва розплавлені нитки або розплавлені кульки, які перетворюються на частинки або гранули, є суттєво тонкішими і охолоджуються набагато швидше, ніж значно більші диски, або піддаються активному охолоджуванню. Проте, % зменшення вмісту вільного АА представляє інтерес як критерій порівняння, і в експериментальному випадку має місце приблизно той же час охолоджування.

Порівняльний приклад 1

Розчин із вмістом Li 0,69 мас. % готують з дигідрату ацетату літію в етиленгліколі. Розчин із вмістом Al 2,02 мас. % готують у воді з діацетату гідроксіалюмінію, який містить 2,1% бору у вигляді борної кислоти (стабілізатор). Розчин із вмістом Sb 0,85 мас. % готують з триацетату сурми в етиленгліколі. Для одержання полімеру в даному прикладі використовують описані вище олігомери і методики.

Реактор полімеризації працює під керуванням автоматизованої системи CAMILE™, яка запрограмована на виконання наступної послідовності дій.

Стадія	Час (хв.)	Темп. °C	Вакуум (тор)	Швидкість перемішування (об./хв.)
1	0,1	285	730	0
2	10	285	730	150*
3	2	285	140*	300*
4	1	285	140	300
5	10	285	51*	300
6	5	285	51	300
7	2	285	140*	300
8	2	285	140	300
9	2	285	4,5*	300
10	20	285	4,5	300
11	10	285	0,8*	30*
12	500#	285	0,8	30

* = лінійна зміна;

\# - припинення поліконденсації при досягненні заданого обертального моменту

Підіймають баню з розплавленим сплавом Belmont так, щоб розплав оточував колбу, і виконують послідовність операцій, задану системі CAMILE™. Температури, наведені нижче в таблиці 1, являють собою температури, використовувані в програмі. Наприклад, якщо в таблиці 1 показана температура 270°C, це означає, що всі температури 285°C з наведеної вище послідовності операцій замінюють на температуру 270°C. У наведеній послідовності операцій термін «лінійна зміна» визначають як лінійну зміну вакууму, температури або швидкості перемішування за час вказаної стадії. Для Sb-контролів розчин олігомерного триефіру фосфорної кислоти з вмістом P 1,03 мас. % в суміші 80 мас. % етиленгліколю і 20 мас. % н-BuOH додають під час стадії 8. Систему перемішування калібрують по обертальному моменту між стадіями 4 і 5. Заключну стадію (#12) припиняють, коли досягнутий або перевищений цільовий обертальний момент мішалки при трьох окремих запусках. Полімер охолоджують протягом приблизно 17 хвилин, витягують зі скляної колби, охолоджують 12 хв. і негайно поміщують в рідкий азот. Полімери піддають кріогенному подрібненню так, щоб вони проходили через сито з комірками 3 мм. Зразки, призначені для вимірювання вмісту залишкового або вільного АА, зберігають в замороженому стані до визначення вказаних параметрів шляхом ГХ-аналізу газової суміші у вільному просторі над зразками згідно з ASTM #F2013-00.

Дані показані в таблиці 1. Цільовий вміст каталізатора в зразках 149 і 164 становив приблизно 23 ч./млн. як для Li, так і для Al. Цільовий вміст каталізатора в зразках 139 і 138 становив приблизно 46 ч./млн. як для Li так і для Al. Плановане мольне відношення літію до алюмінію ("Li:Al MR")

становить 4 для всіх випадків застосування системи Li/Al в таблиці 1. Мольне відношення літію до алюмінію ("Li:Al MR") розраховують шляхом переведення даних ICP для вмісту літію і алюмінію в молі і подальшого розподілу числа молів літію на число молів алюмінію. На обчислене таким чином значення Li:Al MR здійснюють негативний вплив дві наступні причини. По-перше, при вимірюваннях ICP ймовірні великі фонові забруднення ПЕТ алюмінієм в порівнянні із забрудненням ПЕТ літієм. Це особливо справедливо для даного прикладу, де вміст Al і Li вимірювали в одному експерименті в стандартному скляному посуді. По-друге, при діленні двох таких малих величин одна на одну існує значна невизначеність, тобто невеликі зміни величин, що беруть участь в операції розподілу, приводять до великої зміни значення Li:Al MR. Переважне використання цільових значень Li:Al MR.

Таблиця 1

Зразки	Темп. °C	Час заверш. (хв.)	XRF Sb (ч./млн.)	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	Li:Al MR	XRF P (ч./млн.)	Ih.V. (навед. в'язк.) дл/г	It.V. (характ. в'язк.) дл/г
CB-12									
149	270	169,2		35,8	19,6	2,1		0,852	0,905
164	285	88,2		29,2	19,2	2,6		0,879	0,935
139	270	125,6		54,5	43,2	3,1		0,807	0,854
138	285	49,2		50,6	43,7	3,4		0,849	0,901
147	275	139,7	252				19	0,814	0,862

Зразки	Темп. °C	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	L*	a*	b*	L* кор.	Вільн. АА (ч./млн.)	Утвор. АА 295/5 (ч./млн.)	Калам. р-ну (ntu)
CB-12								0,9	19,6	
149	270	35,8	19,6	85,2	-2,2	7,9	78,0	13,9	41,7	6,85
164	285	29,2	19,2	85,8	-2,0	8,4	78,3	27	24	6,45
139	270	54,5	43,2	86,3	-2,2	8,5	78,6	13,3	43,9	33,75
138	285	50,6	43,7	85,3	-2,7	11,1	75,3	29,9	39,6	22,25
147	275			82,8	-1,8	1,6	80,8	16,4	34,4	29,5

Скоректований колірний параметр L* (L* кор.) показує вплив тонування на колір поліефіру. Згідно з використовуваною для розрахунку формулою з L* віднімають 0,8*b і додають 0,4*a. Кількість ацетальдегіду, який утворився після плавлення при 295°C протягом 5 хвилин, позначена як «Утвор.АА 295/5».

З таблиці 3 можна бачити, що ПЕТ, одержаний із застосуванням каталітичної системи літій-алюміній, має більшу яскравість (більш високий колірний параметр L*) і є більш жовтим (більш високий колірний параметр b*), ніж Sb-контроль. L* скор. для ПЕТ, одержаного із застосуванням каталітичної системи Li/Al нижче, ніж для Sb-каталізованого ПЕТ. У більшості випадків кількість АА, утвореного при 295/5, вище, ніж для Sb-контролю. При самому низькому цільовому вмісті компонентів каталізатора, що дорівнює приблизно 23 ч./млн. кожного, Li/Al-каталізований ПЕТ має меншу каламутність частинок, ніж Sb-каталізований ПЕТ.

Приклад 1

У даному прикладі використовують розчин Sb, описаний в порівняльному прикладі 1. Для кожного типу каталітичної системи, вмісту каталізатора і комбінації температур час завершення реакції (час стадії 12), використовуваний в даному прикладі, дорівнює часу завершення реакції, що відповідає досягненню заданого обертального моменту, вказаному в порівняльному прикладі 1. Застосовуються ті ж олігомери і методики, які описані у введенні до розділу прикладів. Використані розчини літієвих і алюмінієвих сполук, описаних в порівняльному прикладі 1. Цільовий вміст компонентів каталізатора, як Li, так і Al, в зразках 159 і 166 становить ~23 ч./млн. Цільовий вміст компонентів каталізатора, як Li, так і Al, в зразках 161 і 154 становить ~46 ч./млн. Цільове мольне відношення літію до алюмінію ("Li:Al MR") дорівнює 4 для всіх експериментів в таблиці 2, в яких застосовується каталітична система Li/Al. Цільовий вміст фосфору складає від 0 до 120 ч./млн.

У всіх експериментах із застосуванням каталітичної системи Li/Al в таблиці 2 з цільовим вмістом фосфору 120 ч./млн., на стадії 14 наведеної нижче послідовності додають чистий олігомерний триефір фосфорної кислоти, який містить приблизно 9 мас. % фосфору. Для Sb-контролів на стадії 8 додають розчин того ж олігомерного триефіру фосфорної кислоти, що містить 1,03 мас. % P, в суміші 80% етиленгліколю і 20% н-BuOH.

Реактор полімеризації працює під керуванням автоматизованої системи CAMILE™, запрограмованої на виконання наступної послідовності операцій. Температури, наведені в таблиці 2, є температурами, застосовуваними при здійсненні вказаної послідовності.

Стадія	Час (хв.)	Темп. °С	Вакуум (тор)	Швидкість перемішування (об./хв.)
1	0,1	285	730	0
2	10	285	730	150*
3	2	285	140*	300*
4	1	285	140	300
5	10	285	51*	300
6	5	285	51	300
7	2	285	140*	300
8	2	285	140	300
9	2	285	4,5*	300
10	20	285	4,5	300
11	10	285	0,8*	30*
12	різне	285	0,8	30
13	3	285	650*	30
14	2	285	650	30
15	1	285	0,5*	45*
16	5	285	0,5	45

* = лінійна зміна

Таблиця 2

Зразки	Темп. °С	Час заверш. (хв.)	XRF Sb (ч./млн.)	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	Li:Al MR	ICP P (ч./млн.)	XRF P (ч./млн.)	Ih.V. (навед. в'язк.) дл/г	It.V. (характ. в'язк.) дл/г
CB-12										
159	270	169		23,5	21,2	3,5	127,6		0,767	0,809
166	285	88		29,2	19,3	2,6	0		0,909	0,969
161	270	126		47,6	42,5	3,5	0		0,776	0,819
154	285	49		49,1	42,1	3,3	130,5		0,881	0,937
156	275	140	258					19	0,827	0,876

Зразки	Темп. °С	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	ICP P (ч./млн.)	L*	a*	b*	L* кор.	Вільн. АА (ч./млн.)	Утвор. АА 295/5 (ч./ млн.)	Калам. р-ну (ntu)
CB-12									0,9	19,6	
159	270	23,5	21,2	127,6	86,8	-1,6	6,4	81	3,3	10,3	6,0
166	285	29,2	19,3	0	84,3	-2,2	8,2	76,9	27,5	26,3	9,1
161	270	47,6	42,5	0	85,8	-2,0	8,0	78,6	11,1	31,5	37,5
154	285	49,1	42,1	130,5	82,9	-2,5	9,6	74,3	7,3	10,9	10,2
156	275				80,2	-1,9	1,3	78,4	18,3	32,7	29,8

У таблиці 2 Li/Al-каталізовані зразки, одержані при 270°С, мають більш низькі значення IV, ніж зразки, одержані при 285°С. Для різних температур вибрані різні цільові обертальні моменти, які впливають на одержувану в'язкість; однак це є тільки частиною відповіді на питання, чому значення Ih.V. для полімерів, одержаних при 285°С в порівняльному прикладі 1, лише приблизно на 0,03 дл/г вище, ніж для полімерів, одержаних в тому ж прикладі при 270°С.

Зразки ПЕТ, одержані із застосуванням каталітичної системи літій/алюміній з доданою на пізній стадії сполукою фосфору, мають значно більш низький вміст вільного АА і АА, що утворився при плавленні. Порівнюючи зразки ПЕТ, одержані при пізньому додаванні приблизно 120 ч./млн. Р в складі сполуки фосфору, з аналогами, тобто зразками ПЕТ, для яких поліконденсацію переривають по досягненні визначеного обертального моменту, без додавання сполук фосфору (див. порівняльний приклад 1), можна відмітити зменшення кількості вільного АА приблизно на 76% і зменшення кількості АА, що утворюється при плавленні, приблизно на 74%. Ці співвідношення одержують при порівнянні зразка 149 в таблиці 1 із зразком 159 в таблиці 2, а також при порівнянні зразка 138 в таблиці 1 із зразком 154 в таблиці 2. В порівнянні з умовами поліконденсації в таблиці 1 умови поліконденсації в таблиці 2 включають 11 додаткових хвилин в кінці, протягом яких сполуки фосфору додають в розплав полімеру і перемішують з ним (стадії 13-16), причому 6 хвилин з 11 реакцію проводять у вакуумі.

Порівнюючи усереднений експеримент при каталізі системою Li/Al з пізнім додаванням Р з Sb-контролем в таблиці 2, можна відмітити зменшення вмісту вільного АА приблизно на 71% і зменшення кількості АА, що утворюється при плавленні, приблизно на 68%. Порівнюючи усереднений експеримент при каталізі системою Li/Al з пізнім додаванням Р з CB-12 в таблиці 2, можна відмітити зменшення кількості АА, що утворюється при плавленні, приблизно на 46%. При пізньому додаванні сполуки фосфору до ПЕТ, одержаного за допомогою Li/Al каталізатора, є можливість добитися одержання ПЕТ тільки в розплаві з настільки

низькою швидкістю утворення АА, що полімер придатний для виробництва пляшок для води або як полімер подвійного призначення.

Вміст вільного АА в СВ-12 є дуже низьким, завдяки тому, що СВ-12 являє собою полімер, одержаний твердофазною полімеризацією. Рівень вільного АА в гранулах, одержаних способом полімеризації в розплаві, може бути зменшений за допомогою методик, описаних в даній заявці, наприклад, відгонкою АА під дією теплого повітря або невеликого струменя повітря кімнатної температури, перед введенням полімеру в подальшу зону плавлення з метою виготовлення виробів.

Потрібно зазначити, що Sb-контролі одержують при 275°C. Навіть якщо ПЕТ, одержуваний при каталізі системою Li/Al/пізніше додавання Р, синтезують при 285°C, при його плавленні утворюються значно менші кількості АА. Більш високі температури, при яких може бути одержаний ПЕТ при каталізі системою Li/Al/пізніше додавання Р, без значного негативного впливу на швидкості утворення АА, нарівні з більш високою власною каталітичною активністю деяких комбінацій Li/Al в розплаві, відкриває можливість більш високих швидкостей полімеризації в розплаві в порівнянні з Sb-контролем.

При дослідженні систем з більш високим вмістом літій-алюмінієвих каталізаторів ПЕТ, одержаний при додаванні сполуки фосфору на пізній стадії (зразок 154), має значно більш низьку каламутність частинок: має місце зменшення приблизно на 54% відносно зразка без додавання фосфору в таблиці 1 (зразок 138) і зменшення приблизно на 66% відносно Sb-контрольного зразка в таблиці 2 (зразок 156).

Порівняльний приклад 2

Розчин 1,03 мас. % Li готують з дигідрату ацетату літію у воді. Розчин Al являє собою розчин, описаний в порівняльному прикладі 1. Використовуваний олігомер і методика описані у введенні до розділу прикладів. Застосовують ту ж послідовність операцій і розчин сурми, які описані в порівняльному прикладі 1. Мольне відношення літію до алюмінію ("Li:Al MR") має цільове значення 4 для всіх експериментів із застосуванням каталітичної системи Li/Al в таблиці 3. Цільовий вміст компонентів каталізатора становить ~11,5 ч./млн., як для Li, так і для Al, ~28,5 ч./млн. як для Li, так і для Al, або ~45,5 ч./млн. як для Li, так і для Al.

Таблиця 3

Зразки	Зразки	Темп. °C	Час заверш. (хв.)	XRF Sb (ч./млн.)	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	Li:Al MR	XRF P (ч./млн.)	Ih.V. (навед. в'язк.) дл/г	It.V. (характ. в'язк.) дл/г
54		270	308,3		15,5	16,8	4,2		0,82	0,868
92		285	157,2		20,1	14,6	2,8		0,846	0,898
48		277,5	90,7		34,8	36	4		0,829	0,879
84		270	151,7		54,1	55,9	4		0,82	0,868
	139	270	125,6		54,5	43,2	3,1		0,807	0,854
53		285	43,2		55,3	59,3	4,2		0,805	0,852
	147	275	139,7	252				19	0,814	0,862

Зразки	Зразки	Темп. °C	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	Li:Al MR	L*	a*	b*	L* кор.
54		270	15,5	16,8	4,2	87,2	-1,8	7,2	80,8
92		285	20,1	14,6	2,8	86,5	-2,8	8,2	78,9
48		277,5	34,8	36	4	85,3	-2,1	8,3	77,8
84		270	54,1	55,9	4	85,3	-1,9	10	76,5
	139	270	54,5	43,2	3,1	86,3	-2,2	8,5	78,6
53		285	55,3	59,3	4,2	85,4	-2,4	10,8	75,8
	147	275				82,8	-1,8	1,6	80,8

Згідно з таблицею 3 при застосуванні Li/Al каталізатора існують можливості значно скоротити час завершення реакції в порівнянні з Sb-контролем. При наявності реактора придатної конструкції більш короткий час завершення реакції перетворюється на велику швидкість виробництва ПЕТ. ПЕТ, одержаний при каталізі Li/Al, має більшу яскравість і має більш жовтий колір в порівнянні з Sb-каталізованим ПЕТ. Без додавання фосфору на одній з пізніх стадій відсутні випадки, в яких каталізовані Li/Al синтези були б швидшими, ніж каталізовані Sb, і продукти мали б таке ж або більш високе значення скоректованого параметра L*.

Приклад 2

Використовують послідовність операцій і олігомерний триефір фосфорної кислоти, описані в прикладі 1. Для кожного типу каталітичної системи вміст каталізатора і комбінація температур, час до завершення реакції по досягненні визначеного обертального моменту, наведений в порівняльному прикладі 2, відповідають часу завершення реакції, використаному в даному прикладі. Застосовують розчини літію і алюмінію, які описані в порівняльному прикладі 2 і порівняльному прикладі 1, відповідно. Використаний олігомер і методика описані у введенні до розділу прикладів. Використаний розчин сурми описаний в порівняльному прикладі 1.

Одержані дані показані в таблиці 4. Плановане мольне відношення літію до алюмінію ("Li:Al MR") становить 4 для всіх реакцій із застосуванням каталітичної системи Li/Al в таблиці 4. Цільовий вміст компонентів каталізатора становить ~11,5

ч./млн., як для Li, так і для Al, ~28,5 ч./млн. як для Li, так і для Al, або ~45,5 ч./млн. як для Li, так і для Al. Цільовий вміст фосфору становить 0, 120 або 240 ч./млн.

Таблиця 4

Зразки	Темп. °C	Час заверш. (хв.)	XRF Sb (ч./млн.)	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	Li:Al MR	ICP P (ч./млн.)	P:M MR	P:Al MR	XRF P (ч./млн.)	Ih.V. дл/г	It.V. дл/г
CB-12												
111	270	308		12,9	15,9	4,8	0	0	0		0,918	0,98
82	270	308		12,8	15,2	4,6	252	3,05	17,2		0,832	0,882
98	285	157		12,7	15,1	4,7	0	0	0		0,768	0,81
100	285	157		12,6	15,4	4,8	217	2,6	15		0,777	0,82
73	277,5	91		33,7	36,4	4,2	121	0,6	3,1		0,836	0,886
68	277,5	91		33,9	36,5	4,2	126	0,63	3,3		0,794	0,839
58	277,5	91		32,1	36,8	4,4	131	0,65	3,5		0,769	0,811
57	270	126		50,9	58,8	4,5	0	0	0		0,747	0,787
88	270	152		53,6	59,3	4,3	269	0,83	4,4		0,708	0,743
96	270	152		51,9,	58,6	4,4	0	0	0		0,803	0,849
64	285	43		51,4	58,5	4,4	0	0	0		0,848	0,9
71	285	43		53,0	58,3	4,3	230	0,72	3,8		0,788	0,832
60	275	140	243							16	0,782	0,826
65	275	140	244							16	0,785	0,829
74	275	140	239							23	0,82	0,868
104	275	140	232							18	0,786	0,83

Зразки	Темп. °C	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	ICP P (ч./млн.)	Каламутність р-ну (ntu)	L*	a*	b*	L* кор.	Вільн. AA (ч./млн.)	Утвор. AA 295/5 (ч./млн.)
CB-12										0,8	16,8
111	270	12,9	15,9	0	3,2	87,0	-3,3	9,8	77,9	11,4	21,9
82	270	12,8	15,2	252	4,7	85,9	-1,9	7,9	78,7	11,4	18,6
98	285	12,7	15,1	0	5,7	85,8	-2,5	7,6	78,7	18,5	23,3
100	285	12,6	15,4	217	4,4	88,4	-2,6	7,9	81,0	18,6	22,7
73	277,5	33,7	36,4	121	5,8	86,2	-2,0	8,8	78,4	4,9	8,1
68	277,5	33,9	36,5	126	5,6	87,7	-1,8	8,6	80,2	4,1	7,6
58	277,5	32,1	36,8	131	6,0	87,3	-1,8	8,5	79,8	4,2	8,3
57	270	50,9	58,8	0	57,0	87,4	-1,9	7,8	80,4	11,9	38,4
88	270	53,6	59,3	269	27,8	88,0	-2,9	8,2	80,3	4,5	12,7
96	270	51,9	58,6	0	59,0	88,2	-3,3	11,0	78,1	11,6	29,5
64	285	51,4	58,5	0	45,5	86,3	-2,1	10,2	77,3	27,7	39,9
71	285	53,0	58,3	230	7,4	87,7	-1,9	10,0	79,0	6,7	10,2
60	275				12,8	81,1	-1,4	2,3	78,7	14,8	25,3
65	275				25,5	82,2	-1,6	1,3	80,5	16,5	27,1
74	275	3,3	0	22,5	29,5	80,5	-1,7	1,4	78,7	18,6	32,1
104	275				20,5	81,9	-1,7	1,1	80,4	16,1	26,6

Зразки	Темп. °C	XRF Sb (ч./млн.)	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	ICP P (ч./млн.)	DSC T_m1a °C	DSC T_m1b °C	DSC T_m1c °C	DSC T_{ch2} °C	DSC T_{cc} °C
111	270	-	12,9	15,9	0	180	200	239	159	148
82	270	-	12,8	15,2	251,6	191,6	-	238	155,4	149,4
98	285	-	12,6	15,1	0	184	-	242	155,7	151,7
100	285	-	12,6	15,4	217,1	179	194	239	152	151
73	277,5	-	33,7	36,4	120,6	185,4	-	238	155	151,7
68	277,5	-	33,9	36,5	126,3	182,6	-	240	154,7	151
58	277,5	-	32,1	36,8	130,8		-	238	154,4	152,4
57	270	-	50,9	58,8	0	202	-	241	147,1	154,1
88	270	-	53,6	59,3	269,4	192,3	-	240	143,2,	153,4
96	270	-	51,9	58,6	0	188	-	241	149,4	152,4
64	285	-	51,4	58,5	0	182,5	-	239	153,3	146,4
71	285	-	53	58,3	230	-	-	238	150,7	151,4
60	275	243	-	-	-	-	-	238	160,9	163,8
65	275	244	-	-	-	-	-	239	155,4	161,8
74	275	239	-	-	-	-	-	236	154	155,4
104	275	232	-	-	-	-	-	237	154	165,8

При додаванні фосфору на одному з пізніх етапів є випадки полімеризації при каталізі Li/Al, в яких реакція йде швидше, продукт має більш низький вміст вільного AA, більш низьку швидкість утворення AA, більш низький рівень каламутності розчину і приблизно рівне значення скоректованого параметра L* в порівнянні з Sb-контролем. Зразки 58, 68 і 73 містять каталізатор в кількостях приблизно 33 ч./млн. Al і приблизно 37 ч./млн. Li, полімеризацію проводять при температурі приблизно 277,5°C, і на одному з пізніх етапів додають приблизно 126 ч./млн. P (співвідношення P:M MR

дорівнює приблизно 0,6). В середньому, в експериментах, в яких одержані зразки 58, 68 і 73, час завершення реакції скорочується приблизно на 35%, вміст вільного АА скорочується на 73%, швидкість утворення АА зменшується приблизно на 71%, каламутність розчину зменшується приблизно на 74%, і значення скоректованого параметра L* залишається приблизно тим же в порівнянні з контрольними експериментами при каталізі Sb. При використанні однакових температур і однакового вмісту каталізатора, але без додавання фосфору на одній з пізніх стадій, зразок 48 в таблиці 3 має значення скоректованого параметра L* 77,8, тобто нижче значення параметра L* для Sb-контролю (приблизно 79,6).

У експерименті 71 вміст каталізатора становить приблизно 53 ч./млн. Al і приблизно 58 ч./млн. Li, температура полімеризації дорівнює приблизно 285°C, і приблизно 230 ч./млн. Р додають на пізній стадії полімеризації (P:M MR дорівнює приблизно 0,7). У експерименті 71 час завершення реакції скорочується приблизно на 69%, вміст вільного АА в продукті зменшується приблизно на 59%, швидкість утворення АА скорочується приблизно на 63%, каламутність розчину зменшується приблизно на 66%, і значення скоректованого параметра L* залишається приблизно тим же в порівнянні з Sb-контролем.

У експериментах 82 і 100 вміст каталізатора становить приблизно 13 ч./млн. Al і приблизно 15 ч./млн. Li, температура полімеризації дорівнює приблизно 270°C і 285°C, відповідно, і приблизно 252 ч./млн. і 217 ч./млн. Р, відповідно, додають на пізній стадії полімеризації (P:M MR дорівнює приблизно 3 і приблизно 2,6 відповідно). Залишковий вміст АА і швидкість утворення АА в експериментах 82 і 100 вище, ніж в експериментах 58, 68, 71 і 73. У експериментах 58, 68, 71 і 73 співвідношення P:M MR знаходиться в оптимальному діапазоні.

Досліджені зразки ПЕТ, одержані при каталізі Li/Al, мають більш низькі максимальні температури кристалізації при охолоджуванні з розплавленого стану (T_{cc}=146-154°C) в порівнянні з Sb-контролем (в середньому ~162°C). Зниження T_{cc} показує, що швидкість кристалізації з розплаву стає повільнішою. Більш повільні швидкості кристалізації з розплаву можуть приводити до зменшення каламутності відлитих виробів, наприклад, преформ. Більш повільні швидкості кристалізації з розплаву приводять до скорочення часу циклу лиття під тиском. Переробнювальні підприємства повинні оцінити приріст продуктивності, пов'язаний зі скороченням часу циклу лиття під тиском.

Досліджені зразки ПЕТ, одержані при каталізі Li і Al в більш високих концентраціях і при більш низьких температурах полімеризації, мають більш низькі максимальні температури кристалізації при нагріванні склоподібних полімерів (T_{ch2}=143-149°C), ніж Sb-контрольні зразки (в середньому ~156°C). Зразок з самою низькою T_{ch2} (зразок 88) також містить сполуку фосфору, додану на пізній стадії поліконденсації. Зниження T_{ch2} вказує на збільшення швидкості кристалізації зі склоподібного стану. Більш висока швидкість кристалізації зі склоподібного стану бажана для застосувань, пов'язаних з термоформованими піддонами, а також для виробників полімерів, які необов'язково кристалізують аморфні гранули перед полімеризацією в твердому стані.

При пізньому додаванні сполуки фосфору до ПЕТ, одержуваного при каталізі Li і Al, є можливість добитися одержання ПЕТ виключно в розплаві, що має таку низьку швидкість утворення АА, що вона є достатньою для застосування полімеру з метою одержання пляшок для води і/або для подвійного застосування. Крім поліпшення швидкості утворення АА, ПЕТ, одержаний при каталізі системою Li/Al з додаванням сполуки фосфору на пізній стадії, також можна виробляти з більш високою швидкістю, мати більш низький вміст вільного АА, більш низьку каламутність, більш низьку швидкість кристалізації з розплаву і/або однакові або кращі параметри кольору, в порівнянні з ПЕТ, виготовленим із застосуванням традиційної каталітичної системи на основі Sb.

Приклад 3

Змішування розплавленого формованого полімеру з добавкою в скляній колбі дозволяє досягнути рівномірного розподілу добавки в масі полімеру, як це було б при застосуванні екструдера, тільки з прикладанням меншого зусилля і за більш тривалий час. Вихідною речовиною є полімер. Його одержують при каталізі Li в кількості 16 ч./млн. і Al в кількості 21,5 ч./млн., доданими безпосередньо після етерифікації, модифікують додаванням 1,4 мас. % IPA і 1,7 мас. % DEG, і полімер має значення It.V., яке дорівнює 0,850 дл/г, і значення Ih.V., яке дорівнює 0,804 дл/г. Полімер не містить яких-небудь дезактиваторів каталізатора або тонувальних добавок. Гранули піддають кріогенному подрібненню так, щоб вони проходили через сито з комірками 2 мм, і 100 грамів поліефірного порошку відважують в 500-мл круглодонну колбу. Порошок висушують при 150°C в повному вакуумі (25-30 дюймів Hg) протягом ночі (приблизно 16 годин) у вакуумній печі. Після охолоджування колби до кімнатної температури в ексикаторі в колбу відважують добавку, призначену для дезактивації каталізатора. Добавка являє собою 85% або 95% фосфорну кислоту (H_3PO_4). До колби приєднують полімерну насадку з мішалкою і двічі продувають її азотом. Підіймають баню з розплавленим сплавом Belmont так, щоб він оточував колбу, і виконують наступну послідовність операцій за допомогою автоматизованої системи CAMILE™.

Стадія	Час (хв.)	Темп. °С	Вакуум (тор)	Швидкість перемішування (об./хв.)
1	1	275	730	0
2	5	275	730	0
3	5	275	730	0
4	5	275	730	15*
5	4	275	0,5*	35*
6	2	275	0,5	75*
7	5	275	0,5	75

* = лінійна зміна

Використовують помірний струмінь азоту при тиску 730 тор. Під час стадій 2 і 3 вручну сповільнюють обертання мішалки. Після виконання програми полімер охолоджують протягом приблизно 15 хвилин, витягують зі скляної колби, охолоджують протягом приблизно 10 хвилин і негайно поміщують в рідкий азот. Полімер піддають кріогенному подрібненню так, щоб він проходив через сито з комірками 3 мм. Зразок для вимірювання вмісту залишкового або вільного АА зберігають в замороженому стані до проведення тесту.

Таблиця 5

Зразок	Тип добавки	L*	a*	b*	Ih.V. дл/г	It.V. дл/г	Li ч./млн.	Al ч./млн.	ICP P ч./млн.	Обр. АА 295/5 ч./млн.	Зменш. утвор. АА в %	Вільн. АА ч./млн.	Зменш, вільн. АА в %
СВ-12		-	-	-						18,6			
76	None	84,6	3,0	12,3	0,79	0,835	21,5	26,6		27,9	0	12,8	0
102	85% H_3PO_4	85,3	-2,0	10,6	0,742	0,781	21,8	25,4	52,8	8,7	68,9	2,7	79,0
92	85% H_3PO_4	88,4	-2,0	9,9	0,717	0,753	20,2	28,2	106,5	6,2	77,7	2,2	83,1
93	95% H_3PO_4	88,6	-2,8	10,1	0,777	0,82	19,9	25,8	30,6	15,0	46,2	6,3	50,9
90	95% H_3PO_4	87,8	-1,7	9,4	0,738	0,777	19,3	26,6	78,3	5,6	80,1	2,3	82,2
СВ-12		-	-	-	-	-	-	-	-	18,1			

None = Немає

Дані таблиці 5 показують, що пізнє додавання фосфорної кислоти ефективне для зниження швидкості утворення АА і вмісту вільного АА. У дослідженому діапазоні процентне зменшення швидкості утворення АА і вмісту вільного АА відбувається разом із зростанням мольного співвідношення між фосфором і металами (Р:М MR) аж до значення Р:М MR приблизно 0,69. Спостерігається приблизно 46% зменшення утворення АА при 295/5 і 51% зменшення вмісту вільного АА при значенні Р:М MR приблизно 0,26 (зразок 93). Спостерігається приблизно 69% зменшення утворення АА при 295/5 і 79% зменшення вмісту вільного АА при значенні Р:М MR приблизно 0,42 (зразок 102). Спостерігається приблизно 80% зменшення утворення АА при 295/5 і 82% зменшення вмісту вільного АА при значенні Р:М MR приблизно 0,67 (зразок 90). Спостерігається приблизно 78% зменшення утворення АА при 295/5 і 83% зменшення вмісту вільного АА при значенні Р:М MR приблизно 0,87 (зразок 92). Оскільки значення It.V. зменшуються із збільшенням відношення Р:М MR, мета полягає в застосуванні мінімального співвідношення Р:М MR, яке приведе до необхідного % зменшення утворення АА і вмісту вільного АА; тим самим, зводячи до мінімуму втрату It.V.

Згідно з даними таблиці 5 пізнє додавання сполуки фосфору поліпшує також параметри кольору. Зразок 76 темніше (більш низьке значення L*) і більш жовтий (більш високе значення b*), ніж будь-який із зразків, одержаних при пізньому додаванні фосфорної кислоти (зразки 90, 92, 93, 102).

Порівняльний приклад 3

Використаний в даному прикладі олігомер і методика описані у введенні до розділу прикладів. Використовуваний розчин сурми описаний в порівняльному прикладі 1.

Ізопропоксид алюмінію і гідроксид літію нагрівають до 125°С у відкритому бутлі, в який подається струмінь азоту і який забезпечений якорем магнітної мішалки і термопарою. Після досягнення температури 125°С суміш нагрівають протягом 3,5 год. Планований вміст алюмінію становить 0,3 мас. %, і плановане мольне співвідношення Li:Al дорівнює 3. За даними ICP-OES суміш містить 0,33 мас. % Al і 0,28 мас. % Li.

Ізопропоксид алюмінію і гідроксид натрію нагрівають у відкритому бутлі, в який подається струмінь азоту і який забезпечений якорем магнітної мішалки і термопарою. Після підвищення температури суміші до 121, суміш нагрівають протягом 3 год. Планований вміст Al становить 0,3 мас. %, і плановане мольне співвідношення Na:Al дорівнює 3. За даними ICP-OES суміш містить 0,35 мас. % Al і 0,9 мас. % Na.

Реактор полімеризації працює під керуванням автоматизованої системи CAMILE™, запрограмованої на виконання наступної послідовності операцій. Для контрольних експериментів з Sb температура стадій 5-12 становить 275°С.

Стадія	Час (хв.)	Темп. °C	Вакуум (тор)	Швидкість 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;

= припинення по досягненні заданого обертального моменту

У контрольних експериментах з Sb під час стадії 6 додають розчин олігомерного триефіру фосфорної кислоти з вмістом фосфору 1,07 мас. % в суміші 80 мас. % етиленгліколю і 20% н-BuOH. Систему перемішування автоматично калібрують по обертальному моменту між стадіями 4 і 5. Заключну стадію (#12) припиняють, коли цільовий обертальний момент мішалки досягнутий або перевищений при трьох окремих запусках. Контрольний експеримент з Sb проводять на іншій установці. Установка, на якій згодом проводять інші експерименти, має знижені цільові значення обертального моменту.

Таблиця 6

Зразки	Темп. °C	Час заверш. (хв.)	ICP Al (ч./млн.)	ICP Na (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	XRF Sb (ч./млн.)	XRF P (ч./млн.)	Ih.V. дл/г	It.V. дл/г
CB-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	285	46,5	34,7	-	28,8	-		0,898	0,957
189	285	86,2	40,8	91,1	0	-	-	0,921	0,983
7	285	82,9	41,8	101,9	-	-	-	0,912	0,973
188	275	150,7	-	-	-	240	17	0,841	0,892

Зразки	ICP Al (ч./млн.)	ICP Na (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	XRF Sb (ч./млн.)	XRF P (ч./млн.)	L*	a*	b*	L* кор.	Вільн. AA (чмлн.)	Утвор. AA 295/5 (ч./млн.)	Каламут. р-ну (ntu)
CB-12										0,8	18,7	
6	34,7		28,8			86,6	-3,9	11,8	75,6	15,5	35,0	13,1
189	40,8	91,1	0			86,5	-2,4	7,2	79,8	29,6	26,8	40,5
7	41,8	101,9				89,6	-2,9	9,8	80,6	24,1	24,1	44,3
188				240	17	84,9	-1,7	1,9	82,6	16,4	36,4	17,1

Як випливає з даних таблиці 6, як складова частина каталітичної системи разом із сполуками алюмінію можуть бути використані сполуки інших лужних металів крім літію. У зразках 6, 189 і 7 цільовий вміст алюмінію становить 40 ч./млн., і цільове мольне відношення лужного металу до алюмінію дорівнює 3. У випадку застосування каталізатора Li/Al реакції проходять швидше, ніж при каталізаторі Na/Al; однак каталізатор Na/Al все ж міг би забезпечити перевагу в швидкості для виробництва, сплануваного для застосування Sb-каталізатора при 275°C, як у випадку зразка 188. Зразки, одержані із застосуванням каталізатора Na/Al, а саме, зразки № 189 і 7, мають більш слабий жовтий відтінок, більш слабий зелений відтінок і, в середньому, більш яскраві в порівнянні із зразками, одержаними із застосуванням аналогічної каталітичної системи Li/Al, а саме, зразком № 6. Це поліпшення колірних параметрів складається з більш високого значення скоректованого параметра L* для зразків, одержаних із застосуванням Na/Al каталізатора в порівнянні із зразками, каталізованими Li/Al. Зразки, одержані із застосуванням каталізатора Na/Al, мають більш низьку швидкість утворення АА, ніж зразок, одержаний із застосуванням порівнянної каталітичної системи Li/Al, тобто зразок №6, і ніж зразок, каталізований Sb, одержаний при температурі на 10°C нижче. Каламутність розчину вище у зразків, одержаних із застосуванням каталізатора Na/Al, ніж у зразків, одержаних із застосуванням порівнянної каталітичної системи Li/Al, і ніж у зразків, одержаних при каталізі Sb.

Приклад 4

Використані в даному прикладі олігомер і методика описані у введенні до розділу прикладів. Використаний розчин сурми описаний в порівняльному прикладі 1. Використана суміш натрій/алюміній описана в порівняльному прикладі 3. У випадках, вказаних в таблиці 7, на стадії 14 на-

веденої нижче послідовності операцій додають чисту 85% фосфорну кислоту.

Реактор полімеризації працює під керуванням автоматизованої системи CAMILE™, запрограмованої на виконання наступної послідовності операцій. Температура, наведена в таблиці 7, є температурою, застосовуваною при виконанні програми.

Стадія	Час (хв.)	Темп. °С	Вакуум (тор)	Швидкість 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	різне	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

* = лінійна зміна

Для Sb-контрольних зразків розчин олігомерного триефіру фосфорної кислоти із вмістом фосфору 1,07 мас. % в 80 мас. % етиленгліколю і 20% н-BuOH додають під час стадії 6. Перемішу вальну систему автоматично калібрують по обертальному моменту між стадіями 4 і 5.

Таблиця 7

Зразки	Темп. °С	Час заверш. стадії (хв.)	Час заверш. (хв.)	ICP Al (ч./млн.)	ICP Na (ч./млн.)	ICP P (ч./млн.)	XRF Sb (ч./млн.)	XRF P (ч./млн.)	Ih.V. дл/г	It.V. дл/г
CB-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47	285	85	-	35,65	103,5	103	-	-	0,843	0,894
50	285	85	-	36,6	104,2	101,9	-	-	0,852	0,905
12	275	-	171,42	-	-	-	237	19	0,861	0,915

Зразки	ICP Al (ч./млн.)	ICP Na (ч./млн.)	ICP P (ч./млн.)	XRF Sb (ч./млн.)	XRF P (ч./млн.)	L*	a*	b*	L* кор.	Вільн. АА (ч./млн.)	Утвор. АА 295/5 (ч./млн.)	Каламутн. р-ну (ntu)
CB-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18,8	-
47	35,65	103,5	103	-	-	88,2	-2,6	8,6	80,3	5,6	7,5	14,9
50	36,6	104,2	101,9	-	-	87,6	-2,4	8,8	79,6	7,5	7,5	18,8
12	-	-	-	237	19	83,6	-1,6	1,5	81,7	16,4	34,7	22,3

За даними таблиці 7 в зразках 47 і 50, що являють собою «ПЕТ, одержаний при каталізі Na/Al з пізнім додаванням Р», спостерігається зменшення швидкості утворення АА приблизно на 71% в порівнянні із зразками 189 і 7 таблиці 6, що являють собою «ПЕТ, одержаний при каталізі Na/Al без пізнього додавання Р». Значна величина цього зменшення робить можливим застосування матеріалу зразків у виробництві пляшок для води, які чутливі до вмісту АА, а також подвійне застосування (вода і CSD). У зразках 47 і 50 таблиці 7, які синтезовані при 285°С і являють собою «ПЕТ, одержаний при каталізі Na/Al з пізнім додаванням Р», спостерігається зменшення швидкості утворення АА приблизно на 78% в порівнянні з Sb-контролем, одержаним при 275°С, тобто із зразком 12 в таблиці 7. В зразках 47 і 50 таблиці 7, які являють собою «ПЕТ, одержаний при каталізі Na/Al з пізнім додаванням Р», спостерігається зменшення швидкості утворення АА приблизно на 76% в порівнянні із зразками 189 і 7 таблиці 6, які являють собою «ПЕТ, одержаний при каталізі Na/Al без пізнього додавання Р». Буде потрібна відгонка меншої кількості АА, якщо вона взагалі буде необхідна. Для зразків 47 і 50 таблиці 7, які являють собою «ПЕТ, одержаний при каталізі Na/Al з пізнім додаванням Р», спостерігається приблизно 60% зменшення каламутності розчину в порівнянні із зразками 189 і 7 таблиці 6, які являють собою «ПЕТ, одержаний при каталізі Na/Al без пізнього додавання Р». Каталітична система Na/Al з пізнім додаванням сполуки фосфору ще не піддавалася оптимізації; отже, вказані зразки не обов'язково демонструють кращий результат, який може бути досягнутий з каталітичною системою Na/Al.

Порівняльний приклад 4

Використані в цьому прикладі олігомер і методика описані у введенні до розділу прикладів. Розчин із вмістом сурми 0,94 мас. % готують з триацетату сурми в етиленгліколі.

Ізопропоксид алюмінію і гідроксид літію нагрівають до 125°C у відкритій посудині, в яку подають струмінь азоту і яка забезпечена якорем магнітної мішалки і термопарою. Суміш нагрівають протягом приблизно 3,5 год. після досягнення температури 125°C. Цільовий вміст Al становить 0,3 мас. %, і цільове мольне співвідношення Li:Al становить 1, 3 або 5. За даними ICP-OES суміш з мольним співвідношенням Li:Al, що дорівнює 1, містить 0,33 мас. % Al і 0,084 мас. % Li. За даними ICP-OES суміш з мольним співвідношенням Li:Al, що дорівнює 3, містить 0,33 мас. % Al і 0,28 мас. % Li. За даними ICP-OES суміш з мольним 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 керуванням автоматизованої системи CAMILE™, запрограмованої на виконання наступної програми. Для контрольних експериментів із застосуванням Sb температури стадій 5-12 становлять 280°C. Температури, наведені в таблиці 8, є температурами, використовуваними в програмі для стадій 5-15. Цільовий вміст алюмінію становить 10 або 25, або 400 ч./млн. Цільове мольне співвідношення Li:Al дорівнює 1, 3 або 5.

Стадія	Час (хв.)	Темп. °C	Вакуум (тор)	Швидкість 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;
# = припинення по досягненні заданого обертального моменту

Систему перемішування автоматично калібрують по обертальному моменту між стадіями 4 і 5. Заключну стадію (#12) припиняють, коли цільовий обертальний момент мішалки досягнутий або перевищений при трьох окремих запусках. Сполуки фосфору не додають ні в одному з експериментів даного прикладу.

Таблиця 8

It.V. (дл/г)	Зразок	Середн. ICP Al ч./млн.	Середн. ICP Li ч./млн.	Середн. ICP Li:Al MR	XRF Sb ч./млн.	L* новий	a* новий	b* новий
0,899	184	11,8	2,65	0,87		89,58	-2,11	5,3
0,936	185	11,7	2,65	0,88		87,72	-2,21	5,59
0,939	196	11,35	2,55	0,87		87,93	-2,62	7,31
0,932	127	9,6	7,4	3		86,67	-2,47	6,88
0,934	119	10,35	11,75	4,41		88,63	-2,94	8,44
0,923	112	11,7	11,35	3,77		85,02	-2,63	6,61
0,917	137	24,8	6,15	0,96		83,41	-2,72	5,54
0,987	131	23,75	19,95	3,27		85,41	-3,4	9,04
0,912	113	22,35	18,05	3,14		87,95	-3,37	10,66
0,976	114	21,7	18,3	3,28		88,21	-3,36	10,34
0,969	115	20,85	18,5	3,45		88,15	-3,14	9,24
0,936	124	25	19,8	3,08		85,61	-3,7	10,03
0,898	116	23,35	29,55	4,92		88,82	-3,01	9,51
0,956	199	45,1	18,5	1,59		87,31	-3,26	9,39
0,935	5	39,25	9,8	0,97		88,87	-3	8,78
0,875	121	35,8	30,5	3,31		88,66	-3,29	11,13
0,93	120	34,9	44,95	5,01		88,83	3,48	11,34
0,922	111	36,85	46,25	4,88		86,42	-3,17	12,43
0,909	132				243,9	83,98	-1,15	4,23
0,896	135				247,2	81,63	-1,2	4,6
0,884	136				239,1	82,42	-1,45	4,18

* Дані ICP, наведені для зразка 199, є результатами одного вимірювання

Зразок	Середн. ICP Li ч./млн.	Середн. ICP Li:Al MR	XRF Sb ч./млн.	L* новий	a* новий	b* новий	L* новий скор.
184	2,65	0,87		89,6	-2,1	5,3	84,5
185	2,65	0,88		87,7	-2,2	5,6	82,4
196	2,55	0,87		87,9	-2,6	7,3	81,0
127	7,4	3		86,7	-2,5	6,9	80,2
119	11,75	4,41		88,6	-2,9	8,4	80,7
112	11,35	3,77		85,0	-2,6	6,6	78,7
137	6,15	0,96		83,4	-2,7	5,5	77,9
131	19,95	3,27		85,4	-3,4	9,0	76,8
113	18,05	3,14		88,0	-3,4	10,7	78,1
114	18,3	3,28		88,2	-3,4	10,3	78,6
115	18,5	3,45		88,2	-3,1	9,2	79,5
124	19,8	3,08		85,6	-3,7	10,0	76,1
116	29,55	4,92		88,8	-3,0	9,5	80,0
199	18,5	1,59		87,3	-3,3	9,4	78,5
5	9,8	0,97		88,9	-3,0	8,8	80,6
121	30,5	3,31		88,7	-3,3	11,1	78,4
120	44,95	5,01		88,8	3,5	11,3	81,2
111	46,25	4,88		86,4	-3,2	12,4	75,2
132			243,9	84,0	-1,2	4,2	80,1
135			247,2	81,6	-1,2	4,6	77,5
136			239,1	82,4	-1,5	4,2	78,5

Приклад 5

Використані в цьому прикладі олігомер і методика описані у введенні до розділу приклади. Використаний розчин сурми і суміші літій/алюміній описані в порівняльному прикладі 4. Цільовий вміст алюмінію становить 10 або 25, або 40 ч./млн. Цільове мольне співвідношення Li:Al дорівнює 1, 3 або 5. Цільове співвідношення P:M MR дорівнює 0, 0,5 або 1.

У випадках, показаних в таблиці 9, на стадії 14 представленої нижче програми додають чисту 85% фосфорну кислоту або розчин 50:50 або 1:1 85% фосфорної кислоти у воді Millipore. Винятком є приклад 12, в якому використовують розчин, який складається з 85% фосфорної кислоти і води Millipore у співвідношенні 75:25.

Реактор полімеризації працює під керуванням автоматизованої системи CAMILE , запрограмованої на виконання показаної нижче послідовності операцій. Температури, наведені в таблиці 9, являють собою температури, які використовуються на стадіях 5-16 наведеної програми. Час заключної стадії, що використовується на стадії 12, заснований на часі заключної стадії в порівняльному прикладі 4.

Стадія	Час (хв.)	Темп. °C	Вакуум (тор)	Швидкість 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	різне	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

* = лінійна зміна

Систему перемішування автоматично калібрують по обертальному моменту між стадіями 4 і 5. Калібрування по обертальному моменту означає, що визначають фоновий обертальний момент, що являє собою обертальний момент до початку помітного утворення полімеру, і віднімають його значення з обертального моменту, що вимірюється по мірі утворення полімеру.

Таблиця 9

Зразок	Мольн. співвідн. Li:Al	Темп. °C	Мольн. співвідн. P:M	Час заверш. (хв.)	ICP A1 (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	ICP Li:Al MR	ICP P (ч./млн.)	ICP P:M MR
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	285	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
68	1	285	1	174	10,6	2,4	0,88	30,3	1,3
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
19	3	275	0,5	164	22,8	18,5	3,15	54,2	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
52	3	280	1	114	22,1	18,8	3,31	116,4	1,1
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
65	1	275	1	163	39,8	9,8	0,96	115,7	1,3
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
12	3	280	0,5	96	37,6	30,8	3,18	92,2	0,5
51	5	275	0	129	35,3	44,8	4,93	2	0,0
24	5	275	1	129	37	45	4,73	258,2	1,1
56	5	285	0	29	37,7	45,7	4,71	2	0,0
11	5	285	1	29	35,2 .	45,3	5	289,2	1,2
77	5	285	1	29	36,8	42,85	4,53	299,4	1,3
6		280		100					
7		280		100					
8		280		100					
31		280		100					
32		280		100					
33		280		100					
60		280		100					
61		280		100					
64		280		100					

Зразок	XRF Sb (ч./млн.)	XRF P (ч./млн.)	Ih.V. (дл/г)	It.V. (дл/г)	L* новий	a* новий	b* новий	L*новий скор.
21			0,784	0,828	88,3	-1,9	4,8	83,7
71			0,775	0,818	85,9	-1,5	4,2	82,0
10			0,86	0,914	85,2	-2,4	5,5	79,8
39			0,823	0,872	88,2	-2,4	6,2	82,3
68			0,828	0,877	79,8	-1,8	3,3	76,5
49			0,895	0,953	90,2	-2,7	8,8	82,1
50			0,876	0,932	86,2	-2,8	7,5	79,1
72			0,781	0,825	82,9	-1,9	5,0	78,2
25			0,87	0,925	88,4	-3,2	9,1	79,9
67			0,775	0,818	85,8	-1,8	5,6	80,6
66			0,843	0,894	89,1	-2,8	8,4	81,3
19			0,818	0,866	88,9	-2,7	9,5	80,2
26			0,889	0,947	81,9	-3,5	7,8	74,3
1			0,869	0,924	86,5	-3,0	9,3	77,8
2			0,824	0,873	87,5	-3,0	10,1	78,2
3			0,83	0,88.	86,5	-2,1	9,7	77,9
27			0,813	0,861	86,1	-3,4	10,0	76,8
28			0,813	0,861	88,2	-3,2	11,0	78,1
29			0,82	0,868	84,6	-3,3	8,6	76,4
57			0,812	0,859	88,7	-2,8	10,3	79,3
58			0,841	0,892	88,9	-3,0	11,2	78,8
59			0,818	0,866	87,6	-2,9	8,6	79,6
52			0,828	0,877	84,0	-2,5	9,2	75,6
73			0,822	0,871	86,1	-2,2	9,1	78,0
69			0,773	0,816	88,5	-2,1	10,7	79,1
20			0,855	0,908	85,8	-2,9	7,4	78,7
65			0,809	0,856	84,3	-2,5	6,9	77,8
48			0,835	0,885	83,3	-3,1	6,6	76,8
47			0,714	0,75	88,7	-2,4	7,4	81,8
76			0,723	0,76	88,9	-1,8	7,7	82,0
12			0,837	0,888	85,7	-3,1	12,9	74,1
51			0,89	0,948	85,1	-3,6	10,5	75,3
24			0,712	0,748	86,7	-1,9	9,0	78,7
56			0,804	0,85	84,0	-3,6	10,1	74,5
11			0,633	0,661	86,4	-2,1	9,9	77,6
77			0,658	0,688	87,3	-1,8	9,9	78,7
6	238,6	74,5	0,728	0,766	83,1	-0,8	4,0	79,5
7	242,1	72,1	0,746	0,786	82,8	-1,2	3,0	79,9
8	226,4	65,8	0,763	0,804	82,1	-1,2	3,5	78,9
31	229,8	92,8	0,708	0,743	80,3	-1,4	3,7	76,9
32	238	57,2	0,769	0,811	82,6	-1,3	3,6	79,2
33	234,9	65,3	0,764	0,806	81,0	-1,2	3,2	78,0
60	241,8	110,4	0,758	0,799	83,6	-1,0	5,0	79,2
61	245,9	119,2	0,792	0,837	83,3	-1,4	3,3	80,0
64	245,3	104,2	0,776	0,819	81,4	-1,2	4,3	77,5

Зразок	Середн. ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	ICP P (ч./млн.)	L* диска	a* диска	b* диска	L* скор, диска	Каламутн. прес. диска	RHI прес, диска
21	9,2	2,4	0	85,3	-2,0	10,0	76,52	7,6	0,993
71	10,6	2,5	21,1	84,2	-1,4	7,6	77,57	12,2	1,013
10	9,6	2,5	3,4	83,0	-2,7	12,9	71,59	10,3	1,035
39	10,8	2,5	12,9	85,5	-1,7	9,1	77,53	9,3	0,984
68	10,6	2,4	30,3	73,7	-2,0	10,9	64,13	22,1	1,114
49	9	8	26,7	86,4	-2,4	11,2	76,43	7,0	0,988
50	10,9	11,4	2	83,8	-3,0	14,0	71,40	6,9	1,017
72	13,4	11,9	55,4	81,6	-2,1	9,5	73,20	12,0	1,034
25	11,4	11,1	1,9	85,6	-3,6	15,7	71,65	5,4	0,98
67	9,5	11,1	62,4	83,4	-2,0	9,8	74,76	13,8	1,006
66	26,3	6	29,8	86,5	-2,1	9,8	77,87	9,1	0,967
19	22,8	18,5	54,2	85,6	-3,2	14,9	72,36	9,1	0,977
26	21,2	17,2	1,8	77,6	-4,0	22,9	57,65	21,4	1,064
1	23,2	19,3	50,2	84,3	-3,6	16,4	69,78	13,2	1,009
2	24,6	19,6	61,6	85,1	-3,4	15,3	71,54	14,4	1,009
3	24,8	19,5	59,5	83,3	-2,7	17,1	68,48	12,6	0,987
27	24,7	18,5	46,3	83,4	-3,4	17,1	68,43	16,4	0,998
28	22	17,7	44,7	85,7	-3,4	15,9	71,67	12,8	0,976
29	22,8	18,3	55,3	81,9	-3,1	15,2	68,45	19,8	1,04
57	23	18,3	43,7	84,8	-3,2	19,0	68,28	15,9	0,964
58	22,8	18,9	51,3	85,2	-3,5	17,0	70,13	17,9	0,987
59	24,5	18,5	54,4	84,3	-3,1	14,8	71,22	15,2	0,967
52	22,1	18,8	116,4	82,9	-2,8	15,4	69,47	18,0	0,977
73	24	18,6	47,6	83,8	-3,4	16,4	69,34	17,2	1,002
69	25	28,4	85,4	83,6	-2,9	16,5	69,22	19,3	0,982
20	36,7	9,2	0	83,9	-3,4	16,6	69,29	11,5	0,992
65	39,8	9,8	115,7	81,8	-1,9	10,9	72,26	16,6	1,028
48	37,6	9,7	2	79,3	-3,3	17,2	64,20	16,4	1,061
47	40,4	9,95	123,4	85,5	-2,1	10,5	76,19	11,4	0,992
76	37,8	9,9	99,4	86,7	-2,1	9,8	78,06	8,9	0,97
12	37,6	30,8	92,2	84,1	-4,1	21,0	65,68	13,4	0,979
51	35,3	44,8	2	80,8	-4,0	23,6	60,35	26,7	1,015
24	37	45	258,2	84,1	-2,6	16,9	69,56	7,3	0,98
56	37,7	45,7	2	79,5	-4,0	26,6	56,58	20,2	1,015
11	35,2	45,3	289,2	83,4	-3,1	19,0	66,96	12,3	0,995
77	36,8	42,85	299,4	84,7	-3,4	17,2	69,55	9,4	0,982
6				77,9	-0,2	13,1	67,39	18,1	1,018
7				79,5	-0,5	10,0	71,31	12,3	1,007
8				77,6	-0,5	11,4	68,24	17,0	1,024
31				75,0	-0,5	13,1	64,34	17,2	1,044
32				80,9	-0,5	11,5	71,42	9,2	0,986
33				77,8	-0,4	11,6	68,38	14,0	1,023
60				81,4	-0,6	11,6	71,86	6,8	0,998
61				78,8	-0,9	9,4	70,93	7,5	1,005
64				79,1	-0,4	10,4	70,60	9,3	1,013

Зразок	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	ICP P (ч./млн.)	DSC T_m1a(°C)	DSC T_m1b(°C)	DSC T_{ch2} (°C)	DSC T_{cc} (°C)	% кристал.
21	9,2	2,4	0	200	241	157	148	39,6
71	10,6	2,5	21,1	179	241	156	149	37,1
10	9,6	2,5	3,4	175	239	154	145	34,4
39	10,8	2,5	12,9	192	239	161	148	34,8
68	10,6	2,4	30,3	196	238	158	149	32,7
49	9	8	26,7	193	233	161	150	34,3
50	10,9	11,4	2	194	242	160	147	32,7
72	13,4	11,9	55,4	186	240	157	149	33,9
25	11,4	11,1	1,9	191	239	159	146	39,3
67	9,5	11,1	62,4	200	240	156	147	38,9
66	26,3	6	29,8	185	238	157	155	36,5
19	22,8	18,5	54,2	189	235	158	155	37,4
26	21,2	17,2	1,8		239	158	147	50,4
1	23,2	19,3	50,2		234	156	168	38
2	24,6	19,6	61,6	191	240	158	150	35,2
3	24,8	19,5	59,5		236	156	162	35,1
27	24,7	18,5	46,3		236	155	168	40,4
28	22	17,7	44,7		238	153	170	41,9
29	22,8	18,3	55,3		235	157	158	32,6
57	23	18,3	43,7		239	154	164	30,9
58	22,8	18,9	51,3	235	195	158	156	41,9
59	24,5	18,5	54,4		237	153	169	40,3
52	22,1	18,8	116,4		239	157	149	39
73	24	18,6	47,6	197	236	153	172	36,3
69	25	28,4	85,4		238	150	160	37,1
20	36,7	9,2	0		239	158	151	30,8
65	39,8	9,8	115,7	196	240	157	148	32,6
48	37,6	9,7	2	190	240	160	147	36,4
47	40,4	9,95	123,4	208	241	153	149	39,4
76	37,8	9,9	99,4	191	240	155	151	49,2
12	37,6	30,8	92,2		234	152	168	36,5
51	35,3	44,8	2		238	151	145	38,8
24	37	45	258,2	196	241	153	150	36,9
56	37,7	45,7	2		240	151	145	39,2
11	35,2	45,3	289,2	190	242	151	151	40
77	36,8	42,85	299,4		241	151	153	36,8
6					236	156	170	40,4
7					235	160	164	38,3
8				194	235	158	159	39,6
31					238	155	168	37,3
32					237	161	161	38,2
33					239	159	161	37,3
60				195	236	164	156	39,6
61				177	237	159	150	41,3
64				189	238	158	151	37,2

Зразок	L* диска	a* диска	b* диска	L* скор. диска	каламутн. прес. диска	RHI прес. диска
CM-01	84,6	-0,6	2,3	82,5	7,8	1,0
CM-01	84,9	-0,5	2,5	82,7	6,9	1,0
CM-01	85,2	-0,6	2,4	83,0	10,5	1,0
CM-01	85,4	-0,5	2,3	83,4	6,2	1,0
CM-01	84,9	-0,5	2,5	82,7	6,9	1,0
CM-01	85,1	-0,4	2,2	83,2	7,0	1,0
CM-01	85,1	-0,5	2,3	83,1		1,0

Зразок	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	ICP P (ч./млн.)	Вміст ост. АА (ч./млн.)	Утвор. АА 295/5 (ч./млн.)	Утвор. АА 275/10 (ч./млн.)	Каламут. розчину (ntu)
21	9,2	2,4	0	21,0	18,5	15,4	7,2
71	10,6	2,5	21,1	11,8	9,4	7,3	11,3
10	9,6	2,5	3,4	37,7	22,7	22,9	10,4
39	10,8	2,5	12,9	18,1	12,7	10,5	5,8
68	10,6	2,4	30,3	20,2	22,2	19,5	25,3
49	9	8	26,7	17,6	8,7	6,0	2,8
50	10,9	11,4	2	25,6	22,1	16,9	5,7
72	13,4	11,9	55,4	11,0	10,0	6,6	13,4
25	11,4	11,1	1,9	38,0	22,9	20,0	2,4
67	9,5	11,1	62,4	21,8	12,7	9,8	8,8
66	26,3	6	29,8	17,0	9,5	6,0	11,1
19	22,8	18,5	54,2	12,8	8,5	6,1	4,4
26	21,2	17,2	1,8	35,9	25,6	17,5	14,1
1	23,2	19,3	50,2	4,9	9,8	6,7	15,2
2	24,6	19,6	61,6	4,1	8,1	6,1	11,0
3	24,8	19,5	59,5	4,1	9,7	5,7	11,2
27	24,7	18,5	46,3	12,8	9,7	7,2	6,2
28	22	17,7	44,7	15,1	9,3	7,4	4,4
29	22,8	18,3	55,3	16,5	9,0	9,6	9,9
57	23	18,3	43,7	15,4	10,5	8,2	4,2
58	22,8	18,9	51,3	16,6	8,7	5,8	3,9
59	24,5	18,5	54,4	12,8	8,5	7,9	6,5
52	22,1	18,8	116,4	21,4	13,9	10,5	8,0
73	24	18,6	47,6	22,9	10,3	7,3	7,2
69	25	28,4	85,4	21,7	9,4	6,2	4,5
20	36,7	9,2	0	24,0	23,0	18,9	22,0
65	39,8	9,8	115,7	14,5	18,1	12,2	21,3
48	37,6	9,7	2	44,7	27,6	21,0	20,5
47	40,4	9,95	123,4	35,5	21,7	20,6	28,5
76	37,8	9,9	99,4	30,7	17,5	15,8	12,2
12	37,6	30,8	92,2	21,7	10,8	8,4	8,3
51	35,3	44,8	2	26,2	34,2	22,6	39,3
24	37	45	258,2	28,2	15,0	10,8	5,7
56	37,7	45,7	2	65,4	41,0	25,7	38,5
11	35,2	45,3	289,2	55,2	22,2	14,7	7,5
77	36,8	42,85	299,4	41,6	18,6	13,8	6,5
6				22,9	31,7		21,0
7				30,1	33,4	25,0	16,6
8				29,4	33,3	23,6	18,5
31				28,2	28,2	20,8	29,8
32				34,2	34,1	26,9	15,3
33				36,6	34,9	18,2	23,5
60				25,6	31,0	22,5	5,5
61				33,6	33,7	15,9	9,8
64				31,3	34,4	22,2	8,5

Зразок	Вміст ост. АА (ч./млн.)	Утвор. АА 295/5 (ч./млн.)	Утвор. АА 275/10 (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

Приклад 6

Олігомер і методика, використані в даному прикладі, описані у введенні до розділу прикладів. Використані суміші літій/алюміній описані в порівняльному прикладі 4. Цільовий вміст алюмінію становить 10 або 18, або 24 ч./млн. Цільове мольне співвідношення Li:Al становить 1:1,3:1 або 5:1.

Цільове співвідношення P:M MR становить 0,6. На стадії 14 наведеної нижче послідовності операцій додають 85% фосфорну кислоту. 85% фосфорну кислоту додають у вигляді розчину 50:50 або 1:1 85% фосфорної кислоти у воді Millipore. Зразок 111 не містить значної кількості фосфору, якщо взагалі містить його. Межа виявлення для фосфору становить приблизно 2 ч./млн. Зразок 111 служить прикладом, в якому P:M MR становить ~0 при Li:Al MR, що дорівнює 1:1.

Реактор полімеризації працює під керуванням автоматизованої системи CAMILE™, запрограмованої на виконання наступної послідовності операцій. Температура на стадіях 5-16 даної програми становить 280°C. Час завершення поліконденсації, використовуваний на стадії 12, 140 хвилин, спрогнозований виходячи з часу завершення реакцій в порівняльному прикладі 4.

Стадія	Час (хв.)	Темп. °C	Вакуум (тор)	Швидкість 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	280*	30*	300
6	2	280	30	300
7	1	280	30	200*
8	20	280	30	200
9	2	280	4*	200
10	60	280	4	200
11	2	280	0,5*	30*
12	140	280	0,5	30
13	3	280	650*	30
14	2	280	650	30
15	1	280	140*	45*
16	5	280	140	45

* = лінійна зміна

Систему перемішування автоматично калібрують по обертальному моменту між стадіями 4 і 5.

Таблиця 10

Зразок	Мольне співвідн. Li:Al	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	ICP Li:Al MR	ICP P (ч./млн.)	P:M MR дійсн.	Ih.V. (дл/г)
111	1	22,2	5,8	1,02	2,9	0,1	0,857
116	1	26,5	6,3	0,92	44,7	0,8	0,845
119	1	23,8	5,7	0,93	43,7	0,8	0,809
112	3	16	13,7	3,33	37,3	0,5	0,873
120	3	17,2	13,9	3,14	47	0,6	0,84
114	3	17,2	13,6	3,07	56,3	0,7	0,822
115	5	11,6	11,8	3,95	51,5	0,8	0,834
118	5	9,6	12	4,86	38,7	0,6	0,835

Зразок	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	ICP P (ч./млн.)	L* новий	a* новий	b* новий	L* новий скор.
111	22,2	5,8	2,9	87,6	-2,9	8,3	79,9
116	26,5	6,3	44,7	88,1	-2,5	6,7	81,7
119	23,8	5,7	43,7	88,0	-2,8	7,7	80,7
112	16	13,7	37,3	89,2	-3,1	11,0	79,1
120	17,2	13,9	47	85,0	-3,0	8,9	76,7
114	17,2	13,6	56,3	86,3	-2,8	8,1	78,7
115	11,6	11,8	51,5	86,2	-2,6	9,5	77,6
118	9,6	12	38,7	85,4	-2,8	8,7	77,3
113	9,5	11,5	41,6	88,0	-3,0	9,4	79,3

Зразок	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	ICP P (ч./млн.)	L* диска	a* диска	b* диска	L* диска скор.	RHI прес. диска
111	22,2	5,8	2,9	86,2	-2,9	11,8	75,7	0,990
116	26,5	6,3	44,7	86,6	-2,0	8,7	78,8	0,987
119	23,8	5,7	43,7	86,4	-1,9	8,3	78,9	0,996

112	16	13,7	37,3	86,7	-3,4	13,8	74,3	0,976
120	17,2	13,9	47	83,7	-3,0	13,7	71,5	1,031
114	17,2	13,6	56,3	84,6	-2,8	12,3	73,6	1,031
115	11,6	11,8	51,5	86,3	-2,6	11,2	76,4	0,997
118	9,6	12	38,7	86,3	-2,6	10,9	76,5	0,988
113	9,5	11,5	41,6	86,8	-2,6	10,7	77,2	0,991
CM-01				85,1	-0,5	2,3	83,1	0,981
CB-12								
CM-01				85,4	-0,6	1,8	83,7	1,011

Зразок	ICP Al (ч./млн.)	ICP Li (ч./млн.)	ICP P (ч./млн.)	Утвор. АА 295/5 (ч./млн.)	Утвор. АА 275/10 (ч./млн.)	Каламут. розчину 1 (ntu)
111	22,2	5,8	2,9	20,1	18,2	11,6
116	26,5	6,3	44,7	12,4	8,8	9,1
119	23,8	5,7	43,7	11,6	9,2	13,6
112	16	13,7	37,3	10,3	7,4	4,0
120	17,2	13,9	47	9,4	7,6	9,4
114	17,2	13,6	56,3	9,3	7,6	7,0
115	11,6	11,8	51,5	11,1	8,3	3,4
118	9,6	12	38,7	8,5	6,4	3,9
113	9,5	11,5	41,6	8,8	8,4	3,9
CM-01						
CB-12				18,8	16,0	
CM-O1						

Комп’ютерна верстка О. Гапоненко Підписне Тираж 23 прим.

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