

ÖZET

BİR POLİESTERİN ÖZEL ESTERLEŞTİRME ŞARTLARINDA HAZIRLANMASI İÇİN USUL

Polietilen 2,5-furandikarboksilat içeren bir poliester, bir ester bileşiminin oluşturulması için
5 2,5-furandikarboksilik asit ve etilen glikol içeren bir başlangıç karışımının esterleştirilmesiyle
ve bu şekilde elde edilen ester bileşiminin, bir polikondansat elde etmek için bir
polikondansasyon katalizörünün mevcudiyetinde indirgenmiş basınçta polikondansasyona
maruz bırakılmasıyla hazırlanır; burada 2,5-furandikarboksilik asit ve etilen glikol, Esterleşme
Potansiyeli (EsPo) = (MR-1) * PH₂O(T)'nin 0.8'den küçük olmasını sağlayan şartlar altında
10 reaksiyona sokulur.

İSTEMLER

1. Bir poliesterin hazırlanması için usul olup, burada 2,5-furandikarboksilik asit ve etilen glikolden oluşan bir başlangıç karışımı, bir ester bileşiminin oluşturulması için esterleştirmeye maruz bırakılır ve bu şekilde elde edilen ester bileşimi, bir polikondansatın elde edilmesi için bir polikondansasyon katalizörünün mevcudiyetinde indirgenmiş basınçta polikondansasyona maruz bırakılır,
- burada 2,5-furandikarboksilik asit ve etilen glikol,

$$\text{Esterleşme Potansiyeli (EsPo)} = (\text{MR}-1)^{2*} \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{T})$$

- burada MR, etilen glikolün, 2,5-furandikarboksilik aside mol oranını temsil eder; MR, 1'den büyüktür;

- 10 $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{T})$, (T) sıcaklığında suyun saf bileşen buhar basıncını (bar cinsinden) temsil eder; bu, polikondansasyonun gerçekleştirilmesi için basıncın indirgenmesinden önce esterleşme karışımındaki son reaksiyon sıcaklığıdır -

ile tanımlanan esterleşme potansiyelinin, 0.8'den küçük olmasını sağlayan şartlar altında reaksiyona sokulur.

- 15 2. İstem 1'e uygun usul olup, burada esterleşme potansiyeli, en azından 0.03'tür.
3. İstem 1 veya 2'ye uygun usul olup, burada başlangıç karışımında 2,5-furandikarboksilik asidin, etilen glikole mol oranı (MR), 1:1.01 ila 1:1.15 arasındadır.
4. İstem 1 ila 3'ten herhangi birine uygun usul olup, burada 2,5-furandikarboksilik asit ve etilen glikol arasındaki esterleşme reaksiyonu, 0.5 ila 4 saat arası bir süre boyunca 160 ila
- 20 240°C arası bir sıcaklıkta 0.9 ila 5 bar arası bir basınçta gerçekleştirilir.
5. İstem 1 ila 4'ten herhangi birine uygun usul olup, burada polikondansasyon aşaması, kalay, çinko, titanyum, antimondan seçilen bir veya daha fazla elementi içeren katalizörlerden seçilen bir polikondansasyon katalizörünün mevcudiyetinde gerçekleştirilir.
6. İstem 5'e uygun usul olup, burada polikondansasyon katalizörü, 2,5-furandikarboksilik asit
- 25 ve etilen glikolden oluşan başlangıç karışımına ilave edilir.
7. İstem 1 ila 6'dan herhangi birine uygun usul olup, burada polikondansasyon, bir ön-polikondansasyon reaksiyonunu ve bir polikondansasyon reaksiyonunu içerir.
8. İstem 7'ye uygun usul olup, burada ön-polikondansasyon reaksiyonu, 180 ila 240°C arası bir sıcaklıkta ve 20 ila 700 mbar arası bir basınçta gerçekleştirilir.

9. İstem 7'ye uygun usul olup, burada polikondansasyon reaksiyonu, 245 ila 270°C arası bir sıcaklıkta ve 0.05 ila 5 mbar arası bir basınçta gerçekleştirilir.
10. İstem 1 ila 9'dan herhangi birine uygun usul olup, burada polikondansasyon reaksiyonunun en azından bir kısmı, bir disk tipi veya kafes tipi reaktörde gerçekleştirilir.
- 5 11. İstem 1 ila 10'dan herhangi birine uygun usul olup, burada elde edilen polikondansat, katı taneciklerin elde edilmesini sağlayacak şekilde bir peletleme aşamasına maruz bırakılır.
12. İstem 1 ila 11'den herhangi birine uygun usul olup, burada polikondansat, 90 ila 200°C aralığında bir sıcaklıkta kristalleştirilir.
13. İstem 1 ila 11'den herhangi birine uygun usul olup, burada elde edilen polikondansat, katı
- 10 hal polimerizasyonuna maruz bırakılır.

TARİFNAME

BİR POLİESTERİN ÖZEL ESTERLEŞTİRME ŞARTLARINDA HAZIRLANMASI İÇİN USUL

Açıklama

Bu buluş, bir poliesterin hazırlanması için bir usule ilişkindir. Daha özel olarak, buluş, 2,5-furandikarboksilat kısımlar ve etilen glikol artıkları içeren bir poliesterin özel esterleştirme şartlarında hazırlanması için bir usule ilişkindir.

- 5 2,5-Furandikarboksilik asit (FDCA), karbonhidratlar gibi doğal kaynaklardan üretilen bir diasittir. Bunun, 2,5-disüstitüe furanların, örneğin 5-hidroksimetilfurfural veya bunun eterlerinin, Co ve Mn içeren katalizörlerle beraber havayla oksidasyonunu kullanarak hazırlanma usulleri, örn., WO2010/132740, WO2011/043660 ve WO2011/043661'de açıklanmıştır.
- 10 US 2551731, glikollerin, en azından biri bir heterosiklik halka, örneğin 2,5-FDCA içeren dikarboksilik asitlerle reaksiyonuyla, poliestерlerin ve poliestер-amidlerin hazırlanmasını anlatır. Eriyik polimerizasyonu şartlarında, bir katalizör olarak sodyum- ve magnezyum metoksit kullanarak, FDCA ve 2.5 eşdeğerlikte etilen glikol veya FDCA dimetil ester ve 1.6 eşdeğerlikte etilen glikol, çevre basıncında, 160 ve 220°C arası bir sıcaklıkta sırasıyla bir
- 15 esterleşme veya transesterleşme aşamasında reaksiyona sokuldu; daha sonra bir polikondansasyon, birkaç mm Hg'lik basınçta 190 ve 220°C arası bir sıcaklıkta gerçekleştirildi. Polikondansasyon işlemi, yaklaşık 5 ila 7 saati aşan bir süre aldı. Ürün, 205-210°C arası rapor edilen bir erime noktasına sahipti ve eriyikten filamanları kolaylıkla sağladı.
- 20 US 2009/0124763'te, polimer omurgası içinde bir 2,5-furandikarboksilat kısma ve 185 veya daha fazla ve 600 veya daha küçük bir polimerizasyon derecesine sahip poliestерler anlatılmıştır. Bu polimerler, 2,5-FDCA'nın esterleştirilmesini veya bunun diesterinin bir diol ile transesterleştirilmesini ve polikondansasyonu içeren ikinci bir aşamayı, ardından üçüncü bir aşama olarak katı hal polimerizasyonunu içeren üç aşamalı bir işlemde hazırlanır.
- 25 Birinci aşama, 150 ila 180°C arası bir sıcaklıkta çevre basıncında gerçekleştirilirken, polikondansasyon aşaması, 180 ila 230°C aralığındaki bir sıcaklıkta vakum altında gerçekleştirilir. Ürün, daha sonra bunun hekzaflüoroizopropanolde çözündürülmesiyle, yeniden çökeltmeyle ve kurutmayla, ardından 140 ila 180°C arası bir sıcaklık aralığında katı hal polimerizasyonundan oluşan üçüncü bir aşamayla arıtılır. Poli(etilen furan dikarboksilat)ın

hazırlanması için, ilk iki aşama, 11 saati aşkın bir süre almıştır.

WO 2010/077133'te, furandikarboksilat içeren poliesterlerin hazırlanması için bir işlem anlatılmıştır; burada FDCA diesteri, bir diol ile transesterleştirilir ve bu şekilde elde edilen ester bileşimi, polikondansasyona maruz bırakılır. Polikondansasyon, 5 saate değin bir süre boyunca gerçekleştirilir. Polikondansat, daha sonra katı hal polimerizasyonuna maruz bırakılabilir. Bir örnekte, katı hal polimerizasyonu, 60 saat boyunca gerçekleştirildi. Elde edilen poliesterin moleküler ağırlığının, makul ölçüde yüksek olmasına rağmen, katı hal polimerizasyonunun süresi çok uzun olarak değerlendirilmiştir. Bir gelişme, WO 2013/062408'de anlatılmıştır, burada FDCA'nın dimetil esteri, etilen glikol ile transesterleştirilir veya bis(2-hidroksietil)-2,5-furandikarboksilat, başlangıç maddesi olarak kullanılır. Transesterleştirme ürünü veya bu başlangıç maddesi daha sonra, polikondansasyona maruz bırakılır ve bir kurutma/kristalizasyon aşaması sonrası, polikondansat, katı hal polimerizasyonuna maruz bırakılır. Polikondansasyonun, üç saat aldığı gösterilmiştir. Bir örnekte, katı hal polimerizasyonu iki gün alır.

WO 2013/120989'da poli(etilen furandikarboksilat)ın hazırlanması için sürekli bir işlem anlatılmıştır; burada FDCA veya bunun bir diesteri, bir macun veya homojen bir çözelti verecek şekilde yüksek sıcaklıkta etilen glikol ile karıştırılır; macun veya çözelti, FDCA ve etilen glikolün bir esterleştirme ürününe dönüştürülür; esterleştirme ürünü, indirgenmiş basınç altında polikondansasyona maruz bırakılır; burada polikondansasyon iki aşamalı olarak gerçekleştirilir. Bir örneğe uygun olarak, FDCA'nın dimetil esteri, 1:1.7'lik bir mol oranında etilen glikol ile reaksiyona sokuldu. Bu örnekte, esterleşmiş ürünün üretimini takip eden aşamalar, 5 saat aldı. Polikondansasyon ürünü, arzulandığında bir katı hal polimerizasyonuna maruz bırakılabilir.

US 2014/0024793, bir poliesterin üretilmesi için, bir oligomerin oluşturulması için etilen glikol ve FDCA arasında bir esterleştirme reaksiyonunu ve elde edilen oligomerin bir kondansasyon reaksiyonunu içeren bir işlemi açıklar; burada esterleştirme reaksiyonu, 200 ila 250°C arası bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Başvuruda yer alan formüllere göre, bütün oligomerler ve poliesterler, hidroksil uç gruplarına sahiptir. Bir örnekte, etilen glikolün FDCA'ya mol oranı, 2:1'dir ve esterleştirme sıcaklığı, 230°C'dir.

KR 20140003167, etilen glikol ile furandikarboksilat ester bileşiğinden kaynaklanan bir biyokütleyi kullanarak imal edilen mükemmel bir şeffaflığa sahip bir poliester polimerini anlatır. Mukayese örneklerinde, ayrıca furandikarboksilik asit de kullanılmıştır. Furandikarboksilat esterinin, etilen glikole mol oranı, 1:1.1 ila 1:4 olabilir. Furandikarboksilik

asidin, etilen glikole oranı, 1:1.2 ila 1:2 arası değişir.

US 2013/171397, 2,5-furandikarboksilik asit veya bunun bir düşük alkil esteri, en azından bir alifatik veya sikloalifatik C3-C10 diol ve tereftalik asitten oluşan kopoliesterlerin hazırlanmasını anlatır. Bir mukayese deneyinde, patent başvurusu, furandikarboksilik asit ve etilen glikolün, 1:1.5'lik bir mol oranında polimerizasyonunu anlatır.

2,5-furandikarboksilik asidin, etilen glikol ile esterleştirme reaksiyonu, oldukça hızlıdır. Neticede, “aşırı-esterleşme” ve poliesterde yetersiz bir miktarda karboksilik asit uç grubu bırakılması çok yaygındır. Poliesterde karboksilik uç gruplarının yetersiz miktarı, arzulanan poliesterin oluşturulması için nispeten yavaş bir polikondansasyona yol açabilir. Ayrıca, poliester, katı hal polimerizasyonuna maruz bırakıldığında, düşük seviyede karboksilik uç grupları, moleküler ağırlığın yavaş bir artışına yol açabilir. Ayrıca, poliesterin tanecik boyutu, moleküler ağırlığın artma oranını etkiler. Kabul edilebilir orana erişebilmek için, taneciklerin ekonomik olmayan bir şekilde küçük olması gereklidir. Bu nedenle, 2,5-furandikarboksilik asidin, etilen glikol ile esterleştirme reaksiyonunun, yetersiz seviyede karboksilik uç gruplarına sahip “aşırı esterleştirilmiş” poliester sağlamamasını garantileyen bir usule ihtiyaç bulunmaktadır. Esterleştirme reaksiyonunun derecesinin, boyutsuz bir parametreyi kullanarak kontrol edilebileceği bulunmuştur.

Buna göre, bu buluş, bir poliesterin hazırlanması için bir usul sağlar; burada 2,5-furandikarboksilik asit ve etilen glikol içeren bir başlangıç karışımı, bir ester bileşiminin oluşturulması için esterleştirmeye maruz bırakılır ve bu şekilde elde edilen ester bileşimi, bir polikondansatın elde edilmesi için bir polikondansasyon katalizörü mevcudiyetinde, indirgenmiş basınçta polikondansasyona maruz bırakılır; burada 2,5-furandikarboksilik asit ve etilen glikol,

$$\text{Esterleşme Potansiyeli (EsPo)} = (\text{MR}-1)^{2*} \text{P}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{T})$$

- burada MR, etilen glikolün, 2,5-furandikarboksilik aside mol oranını temsil eder; MR, 1'den büyüktür;

$\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{T})$, (T) sıcaklığında suyun saf bileşen buhar basıncını (bar cinsinden) temsil eder; bu, polikondansasyonun gerçekleştirilmesi için basıncın indirgenmesinden önce esterleşme karışımındaki son reaksiyon sıcaklığıdır -

ile tanımlanan esterleşme potansiyelinin, 0.8'den küçük olmasını sağlayan şartlar altında reaksiyona sokulur.

Antoine denklemi,

$$\log_{10} P = A - B / (C + T)$$

- burada T, °C olarak ifade edilen, esterleşmenin sonundaki sıcaklıktır; A = 5.2594, B = 1810.94, ve C = 244.485

5 saf suyun gerekli buhar basıncını bar olarak verir.

Esterleşme potansiyeli, en azından 0.03, tercihen 0.05 ila 0.5 olduğunda, polikondansata ilişkin en iyi neticelerin elde edildiği bulunmuştur.

Hazırlık, bu buluşa uygun olarak gerçekleştirildiğinde, karboksilik uç grupların sayısının, karboksilik uç grupların ve hidroksil uç grupların toplamına bölünmesiyle hesaplanan, tipik olarak 0.10 ila 0.70 arası olan bir karboksilik uç gruplar seviyesinin elde edildiği bulunmuştur. Yine, buluşa uygun olarak hazırlanan katı poliester tanecikleri, katı hal polimerizasyonuna maruz bırakıldığında, katı hal polimerizasyonu süresinin önemli ölçüde kısaltılabileceği bulunmuştur.

Genel olarak, poliesterlerde uç grupların saptanması için birkaç usul bulunmaktadır. Bu usuller, titrasyon, enfraruj ve nükleer manyetik rezonans (NMR) usullerini içerir. Çoğu zaman, dört ana uç grubun; karboksilik asit uç gruplarının, hidroksil uç gruplarının, alkil ester gruplarının, örneğin metil ester uç gruplarının (bir dikarboksilik asidin dialkil esterinden elde edilen poliesterler için) ve dekarboksilasyon sonrası elde edilen uç grupların ölçülmesi için ayrı usuller kullanılır. A.T. Jackson ve D.F. Robertson, "Molecular Characterization and Analysis of Polymers" (J.M. Chalmers ve R.J. Meier (ed.), "Comprehensive Analytical Chemistry", Cilt. 53., B. Barcelo (ed.), (2008) Elsevier, s. 171-203'te uç grup saptaması için bir ¹H-NMR usulünü yayınlamıştır. Bu usulde, hidroksil uç grup, 3-klorofenol, 1,1,1,3,3,3-heksaflüoro-2-propanol, trikloroasetik asit veya triflüoroasetik asit gibi sert çözücülerin seçimini kullanarak, polietilen tereftalat (PET) saptanır. Poliesterin herhangi bir türevlendirilmesi olmadan çözücü olarak döteryumlu 1,1,2,2-tetrakloroetan (TCE-d₂) kullanılması tercih edilir. Benzer bir usul, furandikarboksilat kısımlar ve etilen glikol artıkları içeren poliesterler için gerçekleştirilebilir. Son bahsedilen poliesterler için uç grupların ölçümü, poliesterin çözeltiden uygun olmayan çökeltme riski olmadan oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir. TCE-d₂ kullanan bu ¹H-NMR usulü, hidroksil uç gruplarının (HEG) ve dekarboksilasyon uç gruplarının (DekarbEG) saptanması için çok uygundur. Bu, ayrıca dietilen glikol (DEG) muhtevasının saptanması için de kullanılabilir. Zirve atamaları, 6.04 ppm'lik bir kimyasal kaymada TCE zirvesini kullanarak ayarlanır. 7.28 ppm'lik bir kimyasal

kaymada furan zirvesinin integrali alınır ve integral, furan halka üzerindeki iki proton için 2.000'de ayarlanır. HEG, 4.0 ppm'de hidroksil uç grubunun iki metilen protonundan saptanır. DEG muhtevası, dört protonu temsil eden 3.82 ila 3.92 ppm'lik kaymaların integralinden saptanır. Dikarboksilatlı uç grupları, bir protonu temsil eden, yaklaşık 7.65 ppm'lik bir kaymada bulunur. Poliester, ayrıca metil ester uç gruplarını içerdiğinde, metil sinyali, 3 protonu temsil eden yaklaşık 3.97 ppm'de oluşacaktır.

Karboksilik asit uç grupları, poli(etilen 2,5-furandikarboksilat) için uyarlanmış, ASTM D7409'a uygun titrasyon usulünü kullanarak saptanır. Bunun modifiye edilmiş bir usulü, endikatör olarak 0.1 mL etanolde 0.5 mg bromokresol yeşili (2,6-dibromo-4-[7-(3,5-dibromo-4-hidroksi-2-metilfenil)-9,9-diokso-8-oksa-9λ6-tiyabisiklo[4.3.0]nona-1,3,5-trien-7-il]-3-metil-fenol) kullanarak, titre edici madde olarak etanolde 0.01M KOH ile birlikte orto-kresolde poli(etilen 2,5-furandikarboksilat)'ın ağırlık hac % 4'lük bir çözeltisinin titrasyonunu içerir.

Bu başvurunun amacı için, HEG ve dekarboksilatlı uç grupları için değerler, TCE-d2'yi kullanarak ¹H-NMR ile elde edilirken, CEG için değerler, yukarıda anlatılan titrasyon usulü ile saptanır.

Çeşitli uç grupların muhtevası, diğer uç gruplara göre ifade edilebilir. Yukarıda gösterildiği gibi, karboksilik asit uç gruplarının nispi muhtevası, hidroksil ve karboksilik asit uç gruplarının toplamına göre uygun olarak 0.10 ila 0.70 aralığındadır. Daha uygun olarak, karboksilik asit uç gruplarının nispi muhtevası, hidroksil ve karboksilik asit uç gruplarının toplamına dayalı olarak 0.14 ila 0.65 aralığındadır. Yine, uç grupların miktarının, poliesterin ağırlık birimi başına mutlak bir değer olarak ifade edilmesi de mümkündür. Mutlak bir özellik olarak ifade edildiğinde, karboksilik asit uç gruplarının miktarı, avantajlı olarak 15 ila 122 meş./kg aralığındadır. Karboksilik asit uç gruplarının mutlak miktarı, doğrudan titrasyondan elde edilir.

Yaklaşık 10 mg poliester, tartılır ve 8 ml'lik bir cam şişeye yerleştirilir. Şişeye, 0.7 ml TCE-d2 ilave edilir ve şişedeki karışımı çalkalarken, poliester oda sıcaklığında çözündürülür. TCE-d2 için zirve, 6.04 ppm'de ayarlanırken, çözünmüş karışım, ¹H-NMR'ye maruz bırakılır. Furan zirvesi, 7.28 ppm'de merkezlenir ve integrali alınır ve integral, furan halka üzerindeki 2 protonun temsil edilmesi için 2.000'e ayarlanır. ¹H-NMR sinyallerinin integrali alınır ve uç grupların miktarları, aşağıdaki gibi hesaplanır:

Hidroksil uç grupları (HEG) = 5494 * 4.0 ppm/2'de integral;

Dekarboksilatlı uç grupları (DekarbEG) = 5494 * 7.65 ppm'de integral.

Poliester ayrıca, metil ester uç gruplarını içerdiğinde, metil sinyali, 3.97 ppm'de oluşacaktır ve ester uç gruplarının muhtevası, bu durumda aşağıdaki gibi hesaplanır:

5 Ester uç grupları (EEG) = 5494 * 3.97 ppm/3'te integral.

Bu buluşa uygun olarak hazırlanan poliester, belirli bir moleküler ağırlığa sahiptir. Bu moleküler ağırlık, genellikle maksimumunda değildir. Bununla birlikte, bu buluşa uygun poliester, birkaç amaçla kullanılabilir. Bu amaçlar, eriyikten savurma/eriyikten çekim işlemlerinde üretilenler ve eriterek üfleme işlemlerinde üretilenler dahil liflerin üretimini, ambalajlama ve benzerleri için filmlerin veya tabakaların üretimini, enjeksiyonla kalıplanmış parçaların üretimini, şişelerin üretimini veya kayışlar için yönlendirilmiş bantların üretimini içerir. Bu buluşun poliesterinin moleküler ağırlığı, bir veya iki furandikarboksilat grubuna sahip diol ve FDCA esterinininkinden daha yüksektir. Moleküler ağırlık, içsel viskozite olarak ifade edilir. İlk olarak, nispi viskozite (η_{nis}), 30°C'de ve 0.4 g/dL'lik bir konsantrasyonda (c), ağ./ağ 60/40'lık bir fenol ve tetrakloroetan karışımında saptanır. Bu prosedür, poli(etilen tereftalat)'ın içsel viskozitesinin saptanması için ASTM D4603'e benzerdir. İçsel viskozite, Billmyer denklemini kullanarak hesaplanır:

$$\text{İçsel viskozite (IV)} = \{\eta_{nis} - 1 + 3 \cdot \ln(\eta_{nis})\} / (4 \cdot c)$$

İçsel viskozite, uygun olarak 0.45 dl/g'dan daha büyüktür ve daha tercihen 0.45 ila 1.0 dL/g aralığındadır. Poliester, ilave bir katı hal oluşumu aşamasına maruz kalacak olduğunda, moleküler ağırlık, tercihen 0.45 ila 0.75 dL/g aralığındadır. Poliester, ilave katı hal oluşumu aşaması olmadan kullanılacak olduğunda, moleküler ağırlık, tercihen arzulanan son kullanım uygulaması için tercih edilen aralıkta, örneğin 0.65 ila 1.0 dL/g aralığındadır; bu, şişelerin son kullanım uygulaması için uygun bir moleküler ağırlıktır.

25 Furandikarboksilat grupları içeren önceki tekniğin birçok poliesteri gri, kahverengi veya sarı renkli iken, bu buluşa uygun olarak hazırlanan poliesterler, uygun olarak neredeyse hiç renkli değildir. Renk, emicilik olarak ifade edilir. Poliesterler, 400 nm'de bir diklorometan:heksaflüoroizopropanol 8:2 (hac/hac) karışımında 30 mg/mL çözelti olarak ölçüldüğünde, en fazla 0.08, tercihen en fazla 0.05 olan bir ışık emiciliğine sahip olmaları bakımından uygun şekilde şeffaftır.

Bu buluşa uygun olarak hazırlanan poliestерler, en azında 0.45 dL/g içsel viskozite olarak ifade edilen bir moleküler ağırlığa sahiptir. İçsel viskozite, ağırlık ortalamalı moleküler ağırlık (Mw) ile yakın bağlantılı bir ölçüdür. Ağırlık ortalamalı moleküler ağırlık ve sayısal ortalamalı moleküler ağırlık, ayrıca jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanımıyla da saptanır. GPC ölçümleri, uygun olarak 25°C’de gerçekleştirilir. Hesaplama için polistiren standartları kullanılır. Eluent olarak, uygun olarak kloroform:2-klorofenol 6:4’ten (hac/hac) oluşan bir çözücü karışımı kullanılabilir. Deneysel bölümde, GPC ölçümleri, iki PLgel 5 µm MIXED-C (300x7.5 mm) kolonuyla donatılan bir Merck-Hitachi LaChrom HPLC sisteminde bu şartlar altında gerçekleştirildi. Moleküler ağırlık hesaplaması, Cirrus™ PL DataStream yazılımıyla gerçekleştirildi. Ağırlık ortalamalı moleküler ağırlık Mw ve sayısal ortalamalı moleküler ağırlık Mn, bu buluşa uygun olarak hazırlanan poliestер için saptanacak olduğunda, polidispersite indeksi (Mw/Mn), uygun olarak 1.9 ila 2.6 aralığındadır.

Bu buluşa uygun olarak hazırlanan poliestер, şekilsiz olabilir. Bu tür bir şekilsiz ürün, genellikle doğrudan polikondansasyondan elde edilir. Bununla birlikte, bu buluşa uygun olarak hazırlanan poliestер, tercihen yarı-kristal yapıdadır. Bir polimerin kristallığı, bunun yoğunluk ve erime sıcaklığı gibi fiziksel özelliklerini etkileme eğilimindedir. Polimer kristallığı, polimerin erimesiyle ilişkili olarak ısının ölçülmesiyle, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile saptanabilir. Kristallik, çoğu zaman DSC tekniğinden elde edilen gram başına Joule sayısı ile ifade edilen erimenin net entalpisi olarak ifade edilir. Bu buluşa uygun olarak hazırlanan poliestер, tercihen DSC ile ölçüldüğünde en azından 25 J/g olan bir kristallığa sahiptir. Gram başına Joule sayısı olarak maksimum entalpi, tipik olarak 80 J/g’dır. Bu durumda belirli bir kristallik derecesine sahip, bu buluşa uygun olarak hazırlanan poliestер, aynı zamanda bir erime noktasına sahiptir. Bir polimerin erime noktası, DSC ile kolaylıkla saptanır ve endotermik tepenin üstünde ölçülür. ISO11357-3 standardı, bu tür bir erime saptamasını anlatır. Bu saptamaya uygun olarak, bu buluşa uygun olarak hazırlanan poliestер, en azından 215°C olan bir erime noktasına sahiptir. Yüksek kristallığa sahip poliestерlerde, erime noktası, 230°C’yi aşabilir ve hatta 245°C kadar yüksek olabilir.

Poliesterleri içeren bileşimlerin, bir miktar nem içermesi yaygındır; özellikle polimer, atmosferik havaya maruz kaldığında, bir miktar nem alımı yaygındır. Buluşa uygun olarak hazırlanan poliestерin stabilitesi, poliestер içeren bileşim, mümkün olduğunca az nem içerdiğinde artırılır; bu buluşa uygun olarak hazırlanan poliesteri içeren bileşim, tercihen, ISO 15512’ye göre saptanan en fazla 100 ppmw, daha tercihen en fazla 50 ppmw olan bir nem muhtevasına sahiptir.

Bu buluşa uygun olarak hazırlanan poliestere, katı hal polimerizasyonuna maruz bırakıldığında, katı hal polimerizasyonu sırasında polimerizasyon oranı, karboksilik asit uç gruplarının daha düşük bir muhtevasına sahip poliestere için poliestere taneciklerinin boyutuna daha az bağlıdır. Bu söz konusu olduğunda, teknik alanda vasıflı kişinin, katı hal polimerizasyonuna maruz bırakmak için poliestere en uygun tanecik boyutunu seçmesine imkan verir. Uygun olarak, tanecik boyutu, gram başına 40 ila 350 tanecik olacak şekilde seçilir. Tipik olarak, bu tür bir tanecik boyutu, 2.8 ila 25 mg'lık bir kütleye sahip poliestere taneciklerine değin indirgenir. Bu tanecikler, kolaylıkla kullanılabilir ve katı hal polimerizasyonuna maruz bırakıldıklarında iyi bir polimerizasyon oranı sağlarlar. Bu tanecik boyutları da, hava taşıma şemaları yoluyla işleme uygundur ve mevcut kurutucular, besleme hunileri ve ekstrüzyon vidalarında uygun olarak işleminden geçirilirler. Çok küçük olan tanecikler, tozdan kaynaklanan artmış tehlikelere karşı ve çeşitli yüzeyler üzerine yapışma veya "takılma" eğilimi artmış olduğundan işlem zorluğuna yol açabilir.

Bu buluşa uygun hazırlık usulünün, benzer poliestere hazırlanması için önceki tekniğin usullerinden sapma gösterdiği bulunmuştur. Genel anlamda, furandikarboksilik aside dayalı poliestere bakımından önceki teknikte anlatılan birçok dokümanda, tercih edilen başlangıç maddesi olarak diasidin bir diesterinden başlanması salık verilmiştir. Örneğin, dimetil furandikarboksilat kullanımı anlatılmıştır. Anlaşılabileceği gibi, bu buluşa uygun hazırlık usulü, karboksilik asit uç gruplarının muhtevası, genel olarak bu tür bir hazırlıkta çok düşük olacağından, diesterden başlamaz.

Yine, FDCA'dan başlarken su ve etilen glikolün bir karışımının kullanılması da mümkündür. Bu, örneğin etilen glikol muhtevasını, arzulanan aralığın dışına arttırmadan bir bulamacın oluşturulması için FDCA'nın ilk karıştırılmasının geliştirilmesi ve dolayısıyla bu buluşun tercih edilen poliestere uygun bir sayıda karboksilik uç grubunun başarılmaması için faydalı olabilir. Yine, eriyiğin polikondansasyonunun ardından, elde edilen poliestere, bu buluşa uygun hazırlanan poliestere uygun sayıda karboksilik uç grubuna sahip olacak şekilde, FDCA'nın esterleştirme periyodunda geç bir zamanda veya ön-polikondansasyon periyodu sırasında ilave edilmesi de mümkündür.

Polietilen furandikarboksilatın hazırlanması, diasidin dimetil esterinden başladığında, elde edilen polimerde karboksilik asit uç grubu muhtevasının, yaklaşık olarak 10 meş./kg'dan daha küçük olduğu ve ayrıca karboksilik asit uç gruplarının, karboksilik asit uç gruplarının artı hidroksil uç gruplarının toplamına bir fraksiyonu olarak ifade edildiğinde 0.1'den küçük olduğu bulunmuştur. Yine, önceki teknik, furandikarboksilik asitle ilgili olarak önemli bir

fazlalıkta diolü salık verirken, diol fazlalığı oldukça küçük olduğunda uygun poliesterlerin elde edildiği bulunmuştur. Buna göre, 2,5-furandikarboksilik asit ve etilen glikol içeren başlangıç karışımı, uygun olarak 1:1.01 ila 1:1.15 aralığında 2,5-furandikarboksilik asit/etilen glikol mol oranına sahiptir. Elde edilen polikondansat, daha büyük bir fazlalıkta etilen glikol içeren başlangıç karışımlarından hazırlanan polikondansatlara kıyasla karboksilik asit uç gruplarının daha yüksek bir muhtevasını içerir.

Furandikarboksilik asidin ve etilen glikolün esterleşme reaksiyonu, teknik alanda bilinmektedir. Dolayısıyla, teknik alanda vasıflı kişi, bir esterleştirme katalizörü kullanılmasına ihtiyaç olmamasına rağmen, bu tür bir katalizörün kullanımının düşünülebileceğini fark edecektir. Dolayısıyla, bir düzenlemede, 2,5-furandikarboksilik asit ve etilen glikol, bir esterleştirme katalizörü mevcudiyetinde uygun olarak reaksiyona sokulur. Esterleştirme katalizörü, avantajlı olarak asidik olduğundan ve reaktantların biri, bir asit olduğundan, bir esterleştirme katalizörünün kullanılması gereği ortadan kalkar. Bununla birlikte, bu tür bir katalizör kullanıldığında, bu uygun olarak bir Brønsted veya Lewis asididir. Brønsted asitleri, güçlü mineral asitleri, örneğin sülfürik asit, nitrik asit veya hidroklorik asit olabilir. Uygun Lewis asitleri, titanyum, kalay, çinko, kalsiyum ve bunlarından karışımlarından oluşan gruptan seçilen metal klorürler, bromürler, tosilatlar, alkoksitler ve triflatlar gibi metal bileşiklerini içerir. Yine, metal asitlerinin organik esterlerinin, örneğin titanik asit, kalay asidi ve benzerlerinin alkil esterlerinin kullanımı da mümkündür. Bu nedenle, esterleştirme katalizörü, tercihen titanyum, kalay, kalsiyum ve antimondan oluşan gruptan seçilen bir veya daha fazla metali içeren katalizörlerden seçilir. Katalizörler, kullanılacak olduklarında, esterleştirme reaksiyonunun başlangıcından itibaren ilave edilebilirler. Bununla birlikte, esterleştirme, bir esterleştirme katalizörünün kullanımı olmadan kolaylıkla ilerlediğinde, esterleştirme tercihen esterleştirme reaksiyonuna ayrılan bir esterleştirme katalizörü bulunmadan gerçekleştirilir.

Esterleşme reaksiyonunda, su oluşur. 2,5-furandikarboksilik asit ve etilen glikolün reaksiyonu sırasında oluşan suyun çıkarılmasının avantajlı olduğu bulunmuştur. Bu yolla, bir denge reaksiyonu olan esterleşme reaksiyonu, tamamlanmaya yönlendirilebilir. Esterleşme karışımından suyun çıkarılması, bilinen bir tarzda gerçekleştirilebilir. Buhar fazında oluşturulan suyun, bir kondansatör boyunca geçirilmesi ve sıvılaştırılmış suyu içeren kondansatın çıkarılması uygundur. Buhar fazı, ayrıca bir miktar etilen glikol içerebilir. Bu nedenle, buhar fazı, avantajlı olarak, su ve etilen glikolün ayrıldığı bir damıtma sisteminden geçirilir. Etilen glikol, uygun olarak en azından kısmen, ancak tercihen büyük ölçüde

tamamen esterleşme karışımına yeniden çevrimlenir. Bu şekilde ayrılan su boşaltılır. Dolayısıyla, bu buluşa uygun usul, tercihen suyun, bir damıtma sisteminde çıkarılmasını sağlayacak şekilde gerçekleştirilir; burada suyla beraber çıkarılan etilen glikolün büyük bir kısmı, sudan ayrılır ve en azından kısmen yeniden çevrimlenir.

- 5 Açıkça görüleceği gibi, etilen glikolün, oluşan suyun buhar fazında sürüklenme derecesi, sıcaklığa ve esterleşmenin gerçekleştiği diğer şartlara bağlıdır. Önceki teknikte kullanılan şartlar, yaklaşık 180 ila 280°C aralığında bir sıcaklığı ve yaklaşık çevre basıncını içerir. Bu şartlar, yaklaşık 4 saatlik bir periyod boyunca muhafaza edildi. Bu buluşa uygun usulde, 2,5-furandikarboksilik asit ve etilen glikol arasındaki esterleşme reaksiyonu, tercihen 160 ila
- 10 240°C arası bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Basınç uygun olarak, 0.9 ila 5 bar aralığındadır ve reaksiyon avantajlı olarak, 0.5 ila 4 saatlik bir süre boyunca sürdürülür. Reaksiyon uygun olarak, tesirsiz bir atmosferde, örneğin azot, neon, helyum veya argon altında sürdürülür. Başlangıç karışımı, reaksiyon sırasında uygun şekilde boşaltılan bir seyreltici, örneğin su içerebilir.
- 15 Başvuru sahipleri, 2,5-furandikarboksilik asit (FDCA) ve etilen glikolün esterleşme reaksiyonu sırasında dietilen glikolün (DEG) kolaylıkla oluştuğunu bulmuştur. Kolin, tetraetilamonyum hidroksit (TEAOH), tetrametilamonyum hidroksit (TMAOH), tetrabütilamonyum hidroksit, karboksilik asit tuzları, örneğin kalsiyum veya sodyum asetat, mineral asitlerinin bazik tuzları, örneğin Na₂SO₄ ve Na₂HP₄, alkali metal hidroksitler, örneğin
- 20 sodyum hidroksit veya FDCA'da artık kalsiyum veya sodyum gibi bileşikler, DEG'nin oluşum oranını baskılayabilir. Uygun dozajlar, FDCA molü başına 0.001 ila 1 mmol, tercihen FDCA molü başına 0.02 ila 0.5 mmol, daha tercihen FDCA molü başına 0.04 ila 0.30 mmoldür. Tetraetilamonyum hidroksit ve tetrametilamonyum hidroksidin, özellikle etkili olduğu bulunmuştur.
- 25 Esterleştirme, bir kesintili işlemde gerçekleştirildiğinde, üretilen suyun miktarının saptanmasıyla ve bunu, % 100 esterleşmede stokiyometrik olarak saptanan teorik suyla kıyaslayarak, reaksiyonun ilerlemesinin izlenmesi mümkündür. Suyun teorik miktarının en azından % 70'i çıkarıldığında, esterleştirme durdurulur ve basınç, bir polikondansasyon evresinin başlatılması için azaltılır. Basınç azaltımı sırasında, reaksiyona girmemiş etilen
- 30 glikol, reaksiyon karışımından buharlaştırma ile çıkarılır. Esterleştirmenin sonu için gerçek zamanlama, denemelerle saptanır ve sonraki basınç azaltımı oranına ve su çıkarma verimine bağlıdır, ancak tipik olarak kesintili işlemlerde, su çıkarma derecesi, uygun olarak en azından % 70'tir ve neredeyse % 100 kadar yüksek olabilir. Tercihen, su çıkarma derecesi, % 70 ila 96

aralığındadır. Esterleştirme evresi, tercihen % 96 noktasının dışına sürdürülmemelidir veya elde edilen ürün, karboksilik asit uç grupları bakımından yetersiz olabilir. Esterleştirme evresi, etilen glikol çıkarmanın, alt sınıra erişmesinden önce çok kısa bir süre boyunca sürdürüldüğünde, ürün, genellikle karboksilik asit uç gruplarının yüksek bir seviyesine sahip olacaktır. Esterleştirme derecesi, % 70'den az bir seviyede gerçekleştirildiğinde, diğer bir deyişle teorik su miktarının % 70'inden azı, örneğin % 40'ı çıkarıldığında, basınç azaltımı sırasında çok fazla etilen glikol, karışımdan uçucu hale gelecek, öyle ki elde edilen ester bileşimi, yüksek seviyede karboksilik uç gruplarına sahip olacaktır.

İşlem, sürekli bir tarzda gerçekleştirildiğinde, esterleşme reaksiyonunun gelişimi, sıcaklığın, etilen glikol besleme oranının ve ortalama kalış süresinin kullanımıyla kontrol edilecektir. Sistemden çıkarılan su miktarı, tekrar esterleşme reaksiyonu derecesinin bir göstergesini sağlayacaktır. Yine, sürekli işlemlerde, çıkarılan su miktarı, kontrol edilir ve esterleştirme reaksiyonu, FDCA'nın % 100 esterleşmesine dayalı olarak suyun stokiyometrik miktarının en azından % 70'i çıkarılana değin uzatılır. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, J. Scheirs ve T.E. Long (ed.), Wiley, 2003 kitabında anlatıldığı gibi poli(etilen tereftalat)ın üretimi için reaktörler, ekipman ve kontroller, bu buluşa uygun poli(etilen 2,5-furandikarboksilat) üretimi için kullanılabilir.

Polikondansasyon tercihen, bir ön-polikondansasyon reaksiyonu ve bir polikondansasyon reaksiyonu olarak gerçekleştirilir.

Basınç azaltımı ile, fazla miktarda etilen glikol çıkarılır. Kesintili bir işlemde, basınç azaltılır. Uygulamada, basınç azaltımı, belirli bir zaman alabilir. Basıncın azaltılması işlemi, 0.1 ila 1.8 saat alabilir. Nispeten düşük moleküler ağırlıklı esterlerin, vakum sistemine taşınmasının önlenmesi için basıncın yavaşça azaltılması avantajlıdır. Bu nedenle, ester bileşimi, basıncın 20 ila 700 mbar aralığında olduğu bir evreden geçer. Bu basınçta, bir ön-polikondansasyon gerçekleşir. Nihai polikondansasyon, 0.05 ila 20 mbar bölgesinde yer alan bir azaltılmış basınçta oluşur.

Sürekli bir işlem durumunda, ester bileşiminin sıcaklığı, uygun olarak başlangıçtaki esterleşme sıcaklığına kıyasla yükseltilir. Daha sonra, daha fazla ısıtılmış ester bileşimi, basınç indirgemesine maruz bırakılır. Basınç indirgemesiyle, bileşim, etilen glikolden yoksun hale getirilir. Basınç azaltımı sonrası, ürün, indirgenmiş basınç altında muhafaza edilir ve isteğe bağlı olarak ısıtılır; bu şekilde ilave edilen glikolün buharlaşması altında bir ön-polikondansasyon aşaması gerçekleşerek, bir etilen furandikarboksilat oligomerini verir. Bu ön-polikondansasyon, sürekli karıştırılmalı bir tank reaktöründe veya dönen delikli disklerle

çalışan bir yataklı reaktörde gerçekleşebilir. Bu ön-polikondansasyon reaksiyonunda basınç, 20 ila 700 mbar olabilir. Daha fazla basınç azaltımı için, ön-polikondansasyon ürünü, diğer bir reaktöre geçirilebilir; burada ilave polikondansasyona yönlendirilir. Bu tür polikondansasyon reaksiyonları için, disk tipi veya kafes tipi reaktörler kullanılabilir.

5 Polikondansasyon reaksiyonundaki basınç, uygun olarak 0.05 ila 20, uygun olarak 0.05 ila 5 mbar arası olabilir.

Bu noktada, ester bileşimi, bir ön-polikondansasyon aşamasına maruz bırakılır. Ayrıca, basınç indirgenir ve isteğe bağlı olarak bir polikondansasyon katalizörü ilave edilir. Ön-polikondansasyon aşaması, aşırı köpürmeyi veya vakum hatlarına taşınmayı önlerken, fazla veya reaksiyona girmemiş etilen glikolün çıkarılması ve diğer uçucu maddelerin çoğunun çıkarılması için basıncın azaltılması için kullanılır. Sıcaklık, yükseltilir ve reaksiyon yoluyla üretilen etilen glikolün serbest kalması ve çıkarılmasıyla beraber polikondansasyon reaksiyonu oluşmaya başlar. Esterleşme reaksiyonunun da devam ederek, reaksiyon karışımından çıkarılan suyu ürettiğinin belirtilmesi önemlidir. Çok küçük kesintili üretim ekipmanında, aynı reaktör, bütün reaksiyon evreleri için kullanılabilir. Reaksiyon, daha büyük ölçekli kesintili üretim ekipmanında gerçekleştirildiğinde, bu evre, esterleştirme reaksiyonu ile aynı ekipmanda tamamlanabilir ve bu evreden sonra, reaktant karışımı, polikondansasyon reaksiyonunun desteklenmesi için özellikle iyi kütle aktarımı için tasarlanmış bir tanka aktarılabilir. Alternatif olarak, reaktant karışımı, basınç düşmesinin başlatılmasından önce farklı bir tanka ilerletilebilir ve ön-polikondansasyon ve polikondansasyon, daha sonra tek bir tankta gerçekleştirilir. Polikondansasyon katalizörünün ilavesi, esterleştirme reaksiyonunun başlangıcında oluşmuş olabilir; dolayısıyla bu noktada esterleştirme ürününe daha fazla katalizör ilavesi arzulanmaz.

15

Esterleşme ürününe, diğer bileşikler, örneğin stabilize edici maddeler de ilave edilebilir. Stabilize edici maddeler, antioksidanları içerebilir. Tercih edilen antioksidanlar, fosfit içeren bileşikler, fosfat bileşikleri, fosfonat bileşikleri ve engellenmiş fenolik bileşiklerdir. Antioksidanlar, trialkil fosfitler, karışık alkil/aril fosfitler, alkillenmiş aril fosfitler, sterik olarak engellenmiş aril fosfitler, alifatik spirosiklik fosfitler, sterik olarak engellenmiş fenil spirosiklikler, sterik olarak engellenmiş bisfosfonitler, alkil fosfatlar, aril fosfatlar, karışık alkil/aril fosfatlar, alkilfosfonoasetatlar, hidroksifenil propiyonatlar, hidroksi benziller, alkil fenoller, aromatik aminler, engellenmiş aminler, hidrokinonlar gibi bileşikler ve bunların karışımlarını içerir. Bu tür diğer bileşikler, kesintili veya diğer tipte bir çalışmada ilave edilebilir. Dolayısıyla, buluşa uygun olarak hazırlanan poliester içeren bileşimler, bu tür

25

30

bileşikleri içerebilir.

Poli(etilen 2,5-furandikarboksilat), durgun şartlar altında yavaşça kristalleşen bir poliesterdir. Çekirdeklenme yoğunluğunun artırılması ve bu şekilde durgun şartlarda toplam kristalizasyon oranının artırılması için poliestere çekirdeklendirici maddeler de ilave edilebilir.

Bu buluşa uygun olarak hazırlanan poliesterin kristalizasyonu için, tipik olarak bir SSP işleminden önce, kristalizasyon, yerinde kristalleştirme ile bir su altı peletleyicisinde yapılabildiği gibi eriyikten veya polimer granülatlarının soğutulmasından sonra camsı halden gerçekleştirilebilir. Bu amaçla, polikondansasyon sonrası poliestere, tipik olarak hala eriyik fazında iken bir çekirdeklendirici maddenin ilave edilmesi arzulanabilir. Tipik ilave seviyeleri, poliestere dayalı olarak ağırlık % 0.05-2 veya daha tercihen ağırlık % 0.1-1 olacaktır. İnorganik mineraller, arzulandığında ağırlık % 5'e veya hatta % 10'a değin yüksek seviyelerde ilave edilebilir.

Çekirdeklendirici maddeler, inorganik mineraller, organik tuzlar, yüksek erimeli vakslar veya diğer polimerleri içerebilir. İnorganik minerallerin örnekleri, talk, titanyum dioksit, kaynaşmış silika, bor nitrür, mika ve kalsiyum karbonatı içerir. Organik tuzların bazı örnekleri, sodyum stearat, çinko stearat, diğer stearat tuzları, diğer yağ asitlerinin tuzları, FDCA disodyum tuzu, sakarinin sodyum tuzu, benzoik asit tuzları, aromatik fosfonatlar, izohtalik asidin sülfonik asit ester tuzları ve piyasada bulunan maddeler, örneğin Milliken Chemicals'dan Millad®NX88 olarak temin edilebilen bis(4-propilbenziliden) propil sorbitol ve Millad®3988 olarak temin edilebilen 3,4-dimetilbenziliden sorbitol, NA-11 olarak temin edilebilen fosfat tuzları ve esterleri, metilen-bis(4,6-di-t-bütilfenil)fosfat sodyum tuzu veya NA-21, alüminyum-hidroksi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-bütil-fenil)-fosfattır. Yüksek erimeli vakslar, stearamidler ve erüsamidler veya bis-amidler gibi maddeleri içerir. Polimerler, iyonomerler, örn., Du Pont'tan Surlyn iyonomerleri veya Rohm and Haas'tan Aculyn iyonomerleri, PEG2000 (polietilen glikol), PET, PBT veya diğerlerini içerebilir. Çekirdeklendirici maddeler, ayrıca farklı durumlarda polimerlerin kristalizasyonunda da kullanılabilir. Polimer kristalizasyonu, birkaç nedenden ötürü gerçekleştirilebilir; bunların herbiri, farklı şartlarda gerçekleştirilecektir. Örneğin, bir enjeksiyonlu kalıplama makinesinde bir yarı-kristal parçanın üretilmesi için, eriyikten soğutma sırasında polimerin hızlı bir kristalizasyonuna sahip olunması gerekli olacaktır. Diğer taraftan, kazanılmış ısıkartanın kurutulmasından önce maddenin kristalizasyonu için, polimerin, camsı halden veya üst ısıdan hızla kristalleşmesi arzulanacaktır.

Daha sürekli bir çalışmada, ön-polikondansasyon reaksiyonu, tipik olarak, esterleşme evresi sırasından üretilen buharlardan ayrı olarak üretilen yukarıdaki buharlarla beraber, ayrılmış bir tankta gerçekleştirilebilir. Bu işlem evresi sırasında, basınç, tipik olarak esterleştirme sırasında kullanılan yaklaşık 1 bar veya daha fazla basınçtan, yaklaşık 20 ila 700 mbar'a ve
 5 daha tercihen yaklaşık 20 ila 100 mbar'a azaltılır. Ön-polikondansasyon süresi, uygun olarak 0.5 ila 2 saat arasındır. Sıcaklık, uygun olarak 180 ila 240°C aralığındadır.

Bu noktada ester bileşimi, bir polikondansasyon aşamasına maruz bırakılır. Önceki teknikten bilindiği gibi, bu aşamada basınç daha da azaltılır. Yaklaşık 5 mbar'dan ve tercihen yaklaşık 3 mbar'dan daha küçük basınçlar tatbik edilebilir. İyi kütle aktarımı ve sırasıyla
 10 polikondansasyon ve esterleşme reaksiyonları sırasında serbest kalan etilen glikol ve suyun çıkarılması için daha düşük basınçlar tercih edilir. Önceki tekniğe uygun polikondansasyon sıcaklıkları, yaklaşık 180 ila 280°C'yi içerir. Buluşa uygun polikondansasyon, tercihen 245 ila 270°C arası bir sıcaklıkta ve 0.05 ila 5 mbar arası bir basınçta gerçekleştirilir. Bu şartlar altında, ester bileşiminin yanı sıra oluşan polikondansatın da, erimiş bir evrede olması
 15 sağlanır. Polikondansasyon uygun olarak, 1 ila 3 saat arası bir süre boyunca sürdürülür. Tercihen, önpolikondansasyon ve polikondansasyon evreleri için birleştirilmiş süre, 1.5 ila 4 saat aralığındadır.

Polikondansasyon, arzulanan içsel viskoziteye erişildiğinde sonlandırılabilir. Bu, polikondansasyonun gerçekleştirildiği reaktörde sağlanan bir karıştırıcının torkunun
 20 ölçülmesiyle izlenebilir. Bu, ayrıca örneğin, bir sürekli işlem düzenlemesinde reaktörün çıkışında bir eriyik viskometresiyle de izlenebilir. Viskozite yeterince yüksek olduğunda, polikondansasyon durdurulur ve ürün, boşaltılarak, polikondansat sağlanır.

Yukarıda belirtildiği gibi polikondansasyon tercihen, bir polikondansasyon katalizörünün mevcudiyetinde gerçekleştirilir. Birçok polikondansasyon katalizörü kullanılabilir. Bu
 25 katalizörler, kalay, titanyum, çinko, antimon, kalsiyum, manganez, kobalt, hafniyum, kurşun, magnezyum, alüminyum, seryum, zirkonyum ve bunların karışımlarından seçilen bir veya daha fazla elementi içeren katalizörleri içerir. Bu bileşikler, bu metallerin asetat veya karbonat tuzları olabilir. Alternatif olarak, metal alkoksitler, alkil metal bileşikler veya diğer organometalik bileşikler de mümkündür. Diğer uygun katalizörler, bahsedilen elementlerin
 30 oksitlerini ve halojenürlerini içerir. Tercih edilen katalizörler, titanyum alkoksitler, antimon asetat, antimon oksit ve antimon glikolat, diğer bir deyişle antimon oksit ve etilen glikolün reaksiyon ürününü içerir. Polikondansasyon katalizörünün miktarları, başlangıç karışımında 2,5-furandikarboksilik asidin mol sayısına dayalı olarak tipik olarak % 0.005 mol ila 0.2 mol,

tercihen % 0.01 ila 0.10 mol aralığındadır.

Polikondansasyon katalizörleri, ester bileşimi oluştuğunda, ester bileşimine ilave edilebilir. Yine, polikondansasyon katalizörünün, isteğe bağlı olarak bir esterleştirme katalizörü mevcudiyetinde 2,5-furandikarboksilik asit ve etilen glikolden oluşan başlangıç karışımına
5 ilave edilmesi de mümkündür. Esterleştirme katalizörü, mevcut olduğunda, uygun olarak 2,5-furandikarboksilik asidin mol sayısına dayalı olarak % 0.005 mol ila % 0.2 mol arası bir miktarda bulunur. Polikondansasyon katalizörü, başlangıç karışımına veya esterleşme işleminin bir ara noktasında ilave edildiğinde, oluşan ester bileşimi, uygun olarak izole edilmez. Kesintili bir işlemde, ester bileşiminin oluşturulmasından sonra, elde edilen ürün,
10 tercihen esterleşmenin gerçekleştiği reaksiyon bölgesinde tutulur ve ürün, bu şekilde, ön-polikondansasyon aşamasında bir basınç azaltımına maruz bırakılır. Sürekli bir işlemde, ester bileşiminin oluşturulmasından sonra, elde edilen ürün, bir sonraki reaksiyon tankına taşınır ve ön-polikondansasyon aşamasının başlatılması için fazla etilen glikolün buharlaştırılmasının gerçekleştirilmesi için bir basınç azaltımına maruz bırakılır.

15 Viskozite, yeterince yüksek olduğunda, polikondansasyon durdurulur ve ürün boşaltılarak, polikondansatı sağlar. Boşaltma çalışması, polikondansasyon işleminin doğasına bağlı olarak çeşitli formlarda olabilir. Örneğin, polikondansasyon, kesintili olarak gerçekleştirildiğinde, boşaltma, avantajlı olarak vakumun kapatılmasıyla ve reaksiyon tankının, azot veya diğer bir tesirsiz gazla basınçlandırılmasıyla gerçekleştirilebilir. Bu, yine basınç altında veya vakum
20 altında dişli pompalarının kullanımıyla da boşaltılabilir. Polikondansasyon, sürekli bir tarzda gerçekleştirildiğinde, bu durumda boşaltım, ayrıca avantajlı olarak sürekli bir tarzda, örneğin polikondansatın reaksiyon tankından çıkarılması için dişli pompalarının kullanımıyla gerçekleştirilir.

Polikondansat, eriyik formunda daha da fazla işlemden geçirilebilir. Örneğin, pompalar
25 ve/veya ekstrüderler yoluyla, bir eriyik filtrasyonu cihazı boyunca bir memecik düzeneğine yönlendirilebilir, burada doğrudan eriyikten çekilmiş elyafa dönüştürülür ve bir filaman demetinin oluşturulması için çekme çalışmalarına maruz bırakılır ve çok-filamanlı bir ipliğin oluşturulması için isteğe bağlı diğer çalışmalara maruz bırakılır. Bunun yerine, bir tabakanın oluşturulması için bir kalıptan geçirilebilir ve örneğin, ısıyla şekillendirme çalışmalarında
30 kullanılmak üzere uygun bir tabaka veya filmin imalatı için bir dizi silindir üzerinde kurutulur. Bu şekilde elde edilen polikondansat eriyiğinin, katı tanecikler elde edilecek şekilde bir peletleme aşamasında işlemden geçirilmesinin çok avantajlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca, eriyik, suda soğutulan ve daha sonra küçük tanecikler halinde kesilen iplikler veren

bir kalıptan geçirilebilir. Küçük tanecikler, tipik olarak homojen bir boyutta ve silindirik bir şekildedir. Eriyik, ayrıca “su altında peletleme” veya “kalıpta yüzey kesimi” olarak bilinen bir işleme de maruz bırakılabilir; burada eriyik, bir tarafında, su gibi bir soğutma ortamı ile temas halinde olan, çok sayıda deliğe sahip bir kalıptan geçirilir ve peletler oluşturmak için çıkan eriyiğin kesilmesi için kesicilerden oluşan dönen bir göbek kullanılır. Bu tanecikler, tipik olarak homojen bir boyutta ve neredeyse küreseldir. Diğer usuller de kullanılabilir. Bir örnek olarak, katı polikondansat yongaları, küçük tanecikler halinde öğütülebilir. Tanecikler, uygun olarak gram başına taneciklerin ortalama sayısı, gram başına 40 ila 350 tanecik aralığında olacak şekildedir. Tipik olarak, bu tür bir tanecik boyutu, tanecik başına 2.8 ila 25 mg’lık bir kütleye sahip poliestester taneciklerine küçülür. Polikondansasyon aşaması, 0.45’ten büyük ve daha tercihen 0.50’den büyük, örn., yaklaşık 0.52 dL/g’dan büyük içsel viskoziteye sahip bir polikondansatın elde edilmesi için gerçekleştirildiğinde, polikondansat eriyiğinin, taneciklere dönüştürülmesi aşamasının, iplik kopmalarına bağlı daha az sayıda işlem bozulması ve tanecik boyutlarının daha eşit dağılımı ve daha az toz veya ince tanecik ile beraber daha verimli olduğu bulunmuştur. Bu, polikondansat taneciklerinin ileriki işlemleri için arzulandır.

Polikondansat, polikondansasyon aşamasından bir katı madde olarak geri kazanıldığında, polikondansat oldukça şekilsizdir. Bir polikondansatın daha kristal bir madde haline getirilmesi için, polikondansat, tercihen, 90 ila 200°C aralığında bir sıcaklıkta kristalleştirilir. Ayrıca, polikondansat, hala katı durumda iken, gösterilen sıcaklıkta bir ısıtma aşamasına maruz bırakılır. Bazı düzenlemelerde, ısıtma aşaması, son pelet sıcaklığı, kristalleşmenin oluşacağı bir aralıkta olacak şekilde peletleme sırasında pelet sıcaklığının kontrol edilmesini gerektirebilir. Herhangi bir ilave ısıtma aşamasından önce, peletleme aşamasından yapışmış su çıkarılır. Bu prosedür, uygun olarak, polikondansatın sıcaklığının, 90 ila 200°C aralığında arzulanan bir sıcaklığa getirilmesiyle gerçekleştirilir. Poli(etilen 2,5-furandikarboksilat) için, en hızlı kristalizasyonun, yaklaşık 170°C’de olduğu bulunmuştur. Yine, tanecikler, yaklaşık 1 saat boyunca 90 ila 120°C’de tutulduğunda, 170°C’de sonraki kristalleştirmenin daha hızlı olduğu bulunmuştur. Isıtma aşaması, uygun olarak atmosfer basıncında veya vakum altında gerçekleştirilebilir. Isı, uygun olarak bir su banyosuyla sağlanabilir. Optimal sıcaklık programı, kristalleştirme için kullanılan özel düzenlemelere bağlı olacaktır. Tipik olarak, polikondansat, 0.2 ila 2.5 saatlik bir süre boyunca 90 ila 140°C aralığındaki bir sıcaklıkta tutulur; bunu, 1 ila 48 saat boyunca 120 ila 200°C aralığındaki bir sıcaklıkta kristalleştirme aşaması izler. Polikondansattaki poliestester zincirlerinin, bu şartlar altında kristalleşerek, yarı-kristal yapıda bir poliestester verdiği bulunmuştur. Bu şekilde elde edilen poliestester, uygun olarak

DSC ile ölçüldüğünde en azından 25 J/g olan bir kristalliğe sahiptir. Bu, uygun olarak, en azından 215°C olan bir erime noktasına sahiptir. Polikondansat ayrıca, karboksilik asit uç gruplarının, karboksilik asit gruplarının mol miktarının, hidroksil uç grupların ve karboksilik asit uç grupların mol miktarlarının toplamına bölümü olarak ifade edilen 0.10 ila 0.70 aralığında bir nispi muhtevasına sahiptir.

Bu buluşa uygun olarak, kristalizasyon işleminin kendiliğinden başlatılması ve nihai olarak elde edilen poliestер peletlerinin, kristalizasyona maruz kalmak için ayrı bir ısıtma aşamasını gerektirmeyeceği yeterince kristal bir vasfın sağlanması için buluşa uygun olarak hazırlanan poliestер peletlerini yeterince sıcak bir durumda üreten bir su altı peletleme sistemi kullanılabilir. Bu yüksek sıcaklık durumu, kristalizasyon işleminin, peletlerin içinden başlatılmasını sağlayacak şekilde kurutma evresi sırasında poliestер peletlerinde yeterince ısı bırakılması için peletlerin, sulu bulamaçta kalış süresinin azaltılmasıyla gerçekleştirilebilir. Bunun yapılması için, peletlerin sudan mümkün olduğunca çabuk ayrılması ve su altı peletleyicinin çıkışından bir kurutucu içine ve kurutucu boyunca pelet hızının büyük ölçüde artırılması arzulanır. Kurutucudan ayrılan sıcak peletler, daha sonra arzulan kristalliğin başarılması ve aglomerasyonun önlenmesi için yeterli bir süre boyunca geleneksel titreşimli bir konveyörde veya diğer bir titreştirme veya kullanım ekipmanında taşınabilir. Sıcak peletler, daha sonra arzulan kristalizasyon işleminin tamamlanması için ısıyı tutan bir durumda, örneğin ısı izolasyonlu bir kaptaki saklanabilir. Örneğin, kaplanmış çelik veya plastik kaplar veya polietilen tereftalat için geleneksel olarak kullanılan paslanmaz çelik kaplar kullanılabilir. Bu sistem, US 8366428'de polietilen tereftalat için anlatılana benzerdir. Bu buluş, aşağıda örnekler vasıtasıyla daha da açıklanacaktır.

ÖRNEKLER

Aşağıdaki örneklerde, hidroksil uç grupları, yukarıda yer alan açıklamada anlatılan prosedürü kullanarak ¹H-NMR ile saptandı. Deneylerde ¹H (Ters Kapılı Ayrışmış) nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumları, iç standart olarak artık çözücüyü kullanarak, Cryo Platform ile bir Bruker Avance 500 dijital NMR üzerine kaydedildi. NMR analizi, numunenin hazırlanmasından sonra birkaç saat içinde yapıldı. Karboksilik uç grupların muhtevası, titrasyon ile saptandı.

Bu saptamaların neticeleri, ayrı uç grupların meş./kg olarak ifade edilen miktarlarıdır. Karboksilik asit uç gruplarının ve hidroksil uç gruplarının toplamına dayalı olarak karboksilik asit uç gruplarının nispi muhtevası için, aşağıdaki formül kullanılır:

CEG / (CEG + HEG)

ÖRNEK 1

Bu buluşa uygun poliesterin hazırlanmasının gösterilmesi için birkaç polimerizasyon gerçekleştirildi.

- 5 Etilen glikol (MEG) ve 2,5-furandikarboksilik asit (FDCA), 314 ppm antimon mevcudiyetinde katalizör olarak Sb_2O_3 ile birlikte, 1:15 veya 1.30 olan bir MEG:FDCA mol oranında karıştırıldı. Deneyler 1 ve 3'te reaksiyon karışımları ayrıca, 42 ppm TEOH (0.04 mmol/mol FDCA) içerdi ve deney 2'de reaksiyon karışımı, 80 ppm (0.09 mmol/mol) TEOH içerdi. Karışımlar, yüksek sıcaklıkta bir zaman periyodu (t_e) boyunca bir esterleştirme
- 10 katalizörünün ilavesi olmadan esterleşmeye maruz bırakıldı. Oluşan su buharlaştırıldı ve bir damıtma kolonuna geçirildi. Yoğunlaşan su çıkarıldı ve sürüklenen veya buharlaşan MEG, reaksiyon karışımına yeniden çevrildi. Reaksiyon, furandikarboksilik asit beslenmesine dayalı olarak teorik suyun % 85'i toplanana değin, atmosfer basıncında sürdürüldü. Bu zamandaki sıcaklık, 240°C ve reaksiyon süresi, 270 dakika idi. Basınç azaltıldı ve ön-
- 15 polikondansasyon başlatıldı; basınç, yaklaşık 70 dakika içinde 20 mbar'a erişti. Bu noktada vakum çıkış noktası çevrildi; bu şekilde ilave etilen glikol, damıtma kolonundan geçirilmeden çıkarılabildi. Basınç, 5 mbar'ın aşağısına azaltıldı. Katalizörle beraber ester bileşimi, Tablo 1'de gösterildiği gibi 245 veya 251°C'lik bir sıcaklıkta bir polikondansasyona maruz bırakıldı. Polikondansasyon, içsel viskozite (IV), yaklaşık 0.5 dL/g olana değin bir t_p periyodu
- 20 boyunca sürdürüldü. Polikondansasyon oranı (P oranı), dakika dL/g cinsinden IV artış oranı (*1000) olarak hesaplandı. Nispi CEG, CEG/(CEG + HEG) olarak saptandı. Reaksiyon şartları ve neticeler, Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1

Den. No.	Esterleşme					Polikondans.		P	HEG,	CEG,	Rel.
	MEG/F	T,	t_e ,	P_{H_2O} ,	EsPo	T, °C	T_p ,	oranı	meş/kg	meş/kg	CEG
	DCA	°C	dk	bar			dk				
1	1.15	241	270	33.8	0.76	245	160	5.18	121	19	0.14
2	1.15	241	270	33.8	0.76	245	170	4.88	130	16	0.11

Den. No.	Esterleşme					Polikondans. P		HEG,	CEG,	Rel.	
	MEG/F	T,	t _e ,	P _{H2O} ,	EsPo	T, °C	T _p ,	oranı	meş/kg	meş/kg	CEG
	DCA	°C	dk	bar			dk				
3	1.30	244	268	35.7	3.21	251	270	2.61	120	6	0.05

Deney No. 1 ve 2, bu buluşa uygunken, Deney No. 3, kıyaslama amaçları için kullanılır.

Neticeler, 1.15'lik bir MEG/FDCA oranında ve 0.76'lık bir EsPo'da, polikondansasyonun, aynı içsel viskoziteye, dolayısıyla aynı moleküler ağırlığa erişmek için, MEF/FDCA oranının, 1.30 ve dolayısıyla ESPO'nun 3.21 olmasına kıyasla çok daha hızlı olduğunu gösterir. Elde edilen polikondansatlar, daha yüksek nispi CEG muhtevalarına sahiptir.

ÖRNEK 2

Örnek 1'in prosedürü, farklı MEG/FDCA oranları ve farklı sıcaklıklar ile tekrarlandı. Her reaksiyon karışımı, ayrıca 80 ppm TEOH (0.09 mmol/mol FDCA) içerdi. Polikondansasyon reaksiyonları, Örnek 1'e kıyasla biraz daha yüksek bir IV elde edilene değin sürdürüldü. Nispi CEG, CEG/(CEG + HEG) olarak saptandı. Şartlar ve neticeler, Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2

Den. No.	Esterleşme					Polikondans. IV,		P	nis..	HEG,	CEG,
	MEG/FDCA	T, °C	t _e , dk	EsPo	T, °C	T _p , dk	dL/g	orani	CEG	meş/kg	meş/kg
4	1.18	225	157	0.82	261	147	0.41	2.77	0.10	142	16
5	1.12	216	150	0.31	262	179	0.59	3.28	0.23	62	19
6	1.11	213	140	0.24	261	140	0.61	4.35	0.54	35	41
7	1.12	214	175	0.29	261	150	0.61	4.06	0.30	59	25

Bu buluşa uygun Deney No. 5 ila 7, IV'nin çok düşük ve EsPo'nun çok yüksek olduğu Deney No. 4'e kıyasla, daha yüksek bir polikondansasyon oranıyla, yüksek bir moleküler ağırlığa ve

yüksek bir nispi CEG değerine sahip buluşa uygun poliestерleri sağlar.

ÖRNEK 3

Yukarıda Örnek 2'nin deneyi 7'den sağlanan, 0.61 dL/g'lık bir IV'ye, 0.30'luk bir nispi CEG oranına ve 25 meş/kg'lık bir mutlak CEG muhtevasına sahip polikondansat, sıcaklığının
 5 125°C'ye arttırılmasıyla ve yaklaşık 1 saat boyunca bekleterek kristalleştirildi; ardından madde soğutuldu ve aglomeratlar parçalandı. Madde, daha sonra 170°C'ye ısıtıldı ve yaklaşık 3 saat boyunca bekletildi; bunu, 195°C'ye bir sıcaklık artışı (12.5°C/sa. oranında) ve yaklaşık 12 saat boyunca bekletme izledi. Bu şekilde elde edilen madde, 204°C'lik bir zirve erime noktası ve DSC ile saptanan 50 J/g olan bir kristallik sergiledi. Madde, dönen vakumlu
 10 tamburlu bir kurutucuya yüklendi ve vakum altında 190-195°C'ye ısıtıldı. Yongalardan, periyodik olarak numune alındı; neticeler, aşağıda Tablo 3'te gösterilmiştir. Tabloda, içsel viskozite (IV), zirve erime noktası (T zirve) ve kristallik (dHm), sırasıyla tamburlu kurutucuya yükleme sırasında ve tamburlu kurutucuda 13 ve 50 saat sonra gösterilmiştir.

Tablo 3

Zaman (sa.)	IV, dL/g	T zirve, °C	dHm, J/g
0	0.56	204	50
13	0.67	209	58
50	0.79	217	66

15

Deney, katı halde ısı işleminin, içsel viskozitede artışla gösterildiği gibi arttırılmış bir moleküler ağırlığa ve DSC ölçümünde yüksek değerle gösterildiği gibi daha yüksek bir kristalliğe yol açtığını gösterir.