

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 293 373

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1999-1484  
(22) Přihlášeno: 29.10.1997  
(30) Právo přednosti: 30.10.1996 US 1996/740547  
02.04.1997 US 1997/832411  
(40) Zveřejněno: 15.03.2000  
(Věstník č: 03/2000)  
(47) Uděleno: 12.02.04  
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: 14.04.2004  
(Věstník č: 4/2004)  
(86) PCT číslo: PCT/EP1997/006043  
(87) PCT číslo zveřejnění: WO 1998/018847

(13) Druh dokumentu:

**B6**

(51) Int. Cl. :<sup>7</sup>

C 08 G 63/88

C 08 G 63/80

(73) Majitel patentu:

M&G POLIMERI ITALIA S.P.A., Patrica, IT

(72) Původce:

Duh Ben, Tallmadge, OH, US

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

**Způsob krystalizace polyethylen-naftalátových  
prepolymerů a tuhý stav krystalových  
prepolymerů**

(57) Anotace:

Je popsán způsob krystalizace polyethylen-naftalátového (PEN) prepolymeru s obsahem těkavých složek. Teplota je během míchání PEN prepolymeru udržována v rozsahu od zhruba 20 °C nad teplotu skelného přechodu (T<sub>g</sub>) do 10 °C pod teplotu tání (T<sub>m</sub>). PEN prepolymer je přítomen ve formě úlomků nebo pelet. Tlak je během krystalizace udržován na úrovni vyšší než je tlak par těkavých složek v úlomcích nebo peletách PEN prepolymeru, s výhodou v přítomnosti plynu a/nebo kapaliny nebo směsi kapalin.

**CZ 293373 B6**

## Způsob krystalizace polyethylen–naftalátových prepolymerů a tuhý stav krystalových prepolymerů

### 5 Oblast techniky

Tento vynález se týká výroby polyethylen–naftalátových polymerů a jejich kopolymerů. Tento vynález se týká krystalizace polyethylen–naftalátových prepolymerů a tuhých stavů krystalovaných polyethylen–naftalátových prepolymerů.

10

### Dosavadní stav techniky

15 Polyester s vyšší molekulovou hmotností jsou obecně získávány polymerací v pevném stavu z polyesterů s nižší molekulovou hmotností o stejném složení. Polyester s nižší molekulovou hmotností, používané při takových polymeracích v pevném stavu jsou obecně připravovány běžnými polymeračními reakcemi v tavenině. Tyto jsou někdy označovány jako prepolymer. Polymerace prepolymerů v pevném stavu je obecně považována za výhodnou proto, že je odstraněna manipulace s roztavenými polymery o velké molekulové hmotnosti s velmi vysokou viskozitou. Během části polymerace prepolymeru, která probíhá v pevném stavu, se též lze podstatně vyhnout tepelnému rozkladu.

20

25 Polyesterové prepolymer s menší molekulovou hmotností používané při polymeracích v pevném stavu jsou obecně ve formě pelet nebo úlomků. Takové pelety se mohou velmi lišit ve velikosti, nicméně obecně platí, že čím menší je velikost pelet polyesterového prepolymeru, tím rychleji proběhne polymerace v pevném stavu. Velmi velké rychlosti polymerace v pevném stavu mohou být dosaženy využitím polyesterových prepolymerů, které jsou ve formě porézních pilulek, jak je popsáno v patentu US 4 755 587 od Reineharta.

25

30 Většina termoplastických polyesterů, včetně polyethyltereftalátu (PET) a polyethylen–naftalátu (PEN), vyráběných polymerací v tavenině, je v podstatě skoro úplně amorfní. Takové amorfní polyesterové polymery připravené polymerací v tavenině, jsou běžně převedeny z amorfního stavu do krystalického stavu před polymerací v pevném stavu pro zvýšení jejich teploty lepidlosti. Toto je prováděno pro udržení pelet nebo úlomků polyesterového prepolymeru v pevném stavu, kde tento prepolymer byl podroben polymeraci v pevném stavu postupem spočívajícím ve vzájemném slepení složek dohromady.

35

40 Pokud je amorfní polymer zahříván z teploty místnosti na teplotu nad teplotou jeho skleného přechodu ( $T_g$ ), stává se předtím než začne krystalovat měkkým a lepkavým. Teplota lepidlosti amorfního polyesteru je obvykle zhruba  $20\text{ }^\circ\text{C}$  nad teplotu jeho skleného přechodu ( $T_g$ ). Krystalizační rychlost polyesteru nebude dostatečně rychlá pro praktické použití, dokud jeho teplota nebude zvýšena na zhruba  $30\text{ }^\circ\text{C}$  nad teplotu lepidlosti. Pro dosažení největší krystalizační rychlosti musí být teplota polyesteru zvětšena ještě výše. Například PET má teplotu skleného přechodu ( $T_g$ )  $74\text{ }^\circ\text{C}$  a teplotu lepidlosti zhruba  $95\text{ }^\circ\text{C}$ . Krystalizační rychlost PET je do teploty

45

50 V průběhu krystalizace probíhá polyester lepidlou fází. Tento proces probíhá v období mezi okamžikem, kdy teplota polyesteru přestoupí teplotu lepidlosti a okamžikem, kdy je polyester dostatečně zkrystalován. Tedy většina průmyslových krystalizátorů pro nepřetržitou krystalizaci polyesterů musí poskytovat energické míchání pro zabránění shlukování nebo hrudkovatění polyesterových pelet. Široce používány jsou dva typy krystalizátorů pro nepřetržitou krystalizaci, jmenovitě s lopatkovým mícháním a s fluidními loži.

50

55 Mc Allister a kol. uveřejnili v patentu US 5 290 913 zlepšený způsob pro krystalizaci PET ve formě malých částic umístěných spolu v kapalně lázni, s mícháním lázně horkými plyny, jako je

pára, se současným zvyšováním teploty částic a úroveň, při které probíhá krystalizace. Zatímco pára používaná pro ohřátí vody může být udržována pod větším tlakem než je tlak okolí, současná krystalizace PET je prováděna v nádobě, která není určena pro tlaky vyšší než je tlak atmosférický. Kimball a kol. uveřejnil v patentu US 5 532 335 způsob pro tepelné zpracování polyesterových pelet. Při tomto způsobu jsou pelety zaváděny do pracovní jednotky spolu s kapalným médiem. Teplota je zvýšena nepatrně pod teplotu lepivosti polyesteru. Jakmile se tak stane, zvyšuje se prokrystalování. Uveřejnění je obecně použitelné pro všechny polyestery, jako jsou PET nebo PEI, a neřeší problém krystalizace PEN prepolymeru s obsahem těkavých látek, který musí být považován za PEN, protože není zahrnut do PET nebo PEI.

PEN je relativně nový a odlišný polyester se slibnými vlastnostmi pro použití jako vlákna a obaly. PET a PEN se během krystalizace chovají rozdílně, což je výsledkem jejich rozdílných fyzikálních a chemických vlastností. PEN má teplotu skelného přechodu zhruba 120 °C a teplotu tání krystalů asi 270 °C. Krystalizační maxima vykazuje při teplotách mezi 180 °C a 220 °C. Pokud je v amorfni podobě, je jeho teplota lepivosti od zhruba 140 °C do 150 °C. Podle obecných poznatků se nejlepší teplota pro krystalizaci PEN pohybuje v rozsahu mezi 180 °C a 220 °C.

Při starším způsobu jsou při nepřetržitým způsobu polymerace částeckových polyesterů, obzvláště PET, polyesterové pelety při teplotě místnosti bez jakékoliv předúpravy vnášeny přímo do krystalizátoru, ve kterém je vhodná krystalizační teplota udržována médiem pro přenos tepla (například horkým vzduchem, horkým dusíkem, nebo nepřímo kontaktem s horkým olejem). Za vhodných pracovních podmínek mohou být polyesterové pelety podrobeny krystalizaci bez žmolovatění nebo sdružování.

Nicméně, pokud jsou pelety PEN vystaveny požadovaným krystalizačním podmínkám, procházejí při zahřátí na teplotu blízkou teplotě krystalizace náhlou a rychlou expanzí. To vyústí v napuchnutí povrchu většiny pelet, které se stanou velmi lepkavými a během sekund se navzdory mohutnému míchání těsně shlukují do velkých hrud. To ukazuje, že běžný průmyslový způsob krystalizace používaný pro PET je nevhodný pro průmyslovou krystalizaci PEN.

V patentu US 4 963 644, zveřejněném v říjnu 1990, Duhovi, je polyethylen-naftalátový prepolymer před krystalizací zahřátím na teplotu od 80 °C do 140 °C zbaven těkavých složek prepolymeru. Tímto je možné se vyhnout náhlému odpaření těkavých složek obsažených v peletách během krystalizace, čímž je odstraněna deformace nebo napuchnutí výsledných pelet prepolymeru. Tato deformace, pokud nastane, je podobná tvorbě „popcornu“ z pelet a prakticky ničí schopnost tuhého stavu těchto pelet dát vzniku vyšších molekulových hmotností polymerů použitelných jako pryskyřice pro tenké vrstvy nebo obalové materiály.

Tento vynález tkví v zjištění, že pelety PEN mohou krystalovat za zvýšeného tlaku, nejméně tak vysokého nebo vyššího než je tlak par těkavých složek obsažených v peletách PEN, čímž je potlačena deformace pelet PEN během krystalizace.

#### Podstata vynálezu

Polyethylen-naftalátové pryskyřice mohou být připraveny s požadovanou molekulovou hmotností z polymerů v tavenině, zde nazývaných prepolymer, za první krystalizaci prepolymeru vzniklého v tavenině a poté ustavením pevného stavu krystalovaného prepolymeru za podmínek zvýšené teploty po dobu postačující pro výstavbu požadované molekulové hmotnosti. Tavenina prepolymeru nicméně během peletizace a za okolních podmínek z okolí atmosféry adsorbuje vlhkost. Vlhkost nebo obsah vody v prepolymeru tvoří hlavní těkavou složku, se kterou musí být počítáno během zahřívání pelet během krystalizace.

Vynález popisuje a chrání krystalizaci prepolymeru za tlaků vyšších než atmosférických, kdy tlak během krystalizace je nejméně stejný nebo větší než tlak par těkavých složek obsažených v prepolymeru PEN. Tlak během krystalizace je zvýšený (vzhledem k tlaku atmosférickému). Nutná velikost tlaku by měla být rovna tlaku, který by se uvolnil v případě, že je prepolymer ve vakuu nebo za atmosférického tlaku zahřát bez předchozího odstranění těkavých složek. Podle tohoto

5  
10  
15  
20  
Zde nastává krystalizace při tlaku nejméně rovném, nebo větším než tlak par těkavých složek obsažených v PEN prepolymeru. Potřebný přesný experimentální tlak se bude měnit s obsahem těkavých složek prepolymeru. Pokud vlhkost nebo obsah těkavých složek je menší než asi 0,06 % vody, nenastanou viditelné nebo patrné deformace prepolymeru ani když je prepolymer krystalován za tlaku odpovídajících okolním podmínkám. Nicméně se zvyšujícím se obsahem vody se pro vyloučení deformace prepolymeru musí odpovídajícím způsobem zvyšovat krystalizační tlak. Když se obsah vody v peletách přibližuje rovnovážnému obsahu vody v atmosféře, krystalizační tlak bude nutně pro zabránění deformace pelet prepolymeru dosahovat maxima. Je možné, že kladný přetlak může pro odstranění deformace pelet být vyšší jak hodnota 480 kPa, ale běžně jsou přetlaky mezi hodnotou 70 kPa a hodnotou 275 kPa dostačující pro odstranění deformace pelet. Je zde rozuměno, že hranice přetlaku 0 kPa odpovídá jedné atmosféře, neboli přibližně 100 kPa na úrovni moře.

#### Detailní popis vynálezu

25  
30  
Polyethylen-naftalátový prepolymer (PEN) používaný podle tohoto vynálezu je typicky připravován standardními technikami polymerace v tavenině. Výsledkem těchto polymerací v tavenině je tvorba PEN, který je v podstatě úplně přirozeně amorfni, ačkoliv může obsahovat malé oblasti, ve kterých krystalinita existuje. PEN je obecně vyráběn polymerací v tavenině za použití ethylen-glykolu a jako monomerů je užíváno kyselin naftalendikarboxylových, jako je kyselina 2,6-naftalendikarboxylová. Je nicméně též možné připravit prepolymer PEN polymerací ethylen-glykolu s esterem kyseliny 2,6-naftalendikarboxylové. Je též zamýšleno, že pro modifikaci PEN mohou být přítomny jiné dioly nebo dikyseliny.

35  
40  
Prepolymer PEN, typicky používaný podle tohoto vynálezu, má výchozí vnitřní viskozitu (IV) nejméně zhruba 0,2 dl/g, měřeno v rozpouštěcí směsi fenol:tetrachlorethan v poměru 60:40, při teplotě 30 °C. Amorfni prepolymer PEN bude výhodněji mít výchozí neboli počáteční vnitřní viskozitu (IV) od zhruba 0,3 do asi 0,7 dl/g. Amorfni prepolymer PEN bude ještě výhodněji mít výchozí vnitřní viskozitu (IV) od zhruba 0,4 do asi 0,5 dl/g.

45  
Krystalizace prepolymeru je prováděna nepřetržitým, nebo dávkovaným způsobem v nádobách, které jsou někdy nazývány bubnovými sušičkami. Výhodným způsobem je nepřetržitý způsob, kde krystalizace je prováděna ve fluidním loži nebo v míchané nádobě. Je nutné, aby mohutnost míchání byla dostatečná pro zabránění slepení pelet k sobě navzájem.

50  
55  
Tlak v krystalizačním pásmu musí být roven nebo větší, než je tlak par těkavých látek uvnitř pelet prepolymeru. Ačkoliv je zde všeobecně zmiňován obsah vody jako těkavé složky, je též uvažováno, že těkavý podíl může obsahovat též malá množství jiných chemických látek, jako jsou acetaldehyd a ethylenglykol.

Tlak v krystalizačním pásmu může být zajištěn přítomností plynné atmosféry, která může obsahovat vzduch, dusík, nebo jejich směsi. Jiné plyny mohou být též přítomny. Kterékoliv plyny, které jsou přítomny, by neměly reagovat s prepolymerem do té míry, že by měly škodlivý vliv na výsledný polymer. Výhodnými plyny jsou kupříkladu vzduch, dusík, argon, helium a tak podobně. Tyto plyny mohou být před vstupem do krystalizačního pásma zahřívány. Použité zařízení

pro krystalizaci by mělo být posuzováno s ohledem na jakýkoliv přetlak očekávaný vzhledem k obsahu těkavého podílu v PEN prepolymeru.

5 Tlak v krystalizačním pásmu může též být dosažen přítomností kapaliny nebo směsi kapalin. Některé kapaliny nebo směsi kapalin poskytují při požadované teplotě nad teplotou skelného přechodu dostatečně vysoký tlak par, který tímto zajišťuje tlak během krystalizace, který je nejméně roven nebo vyšší než tlak par těkavých složek obsažených v PEN prepolymeru. Kde tlak par kapaliny nebo směsi kapalin není dostačující pro zajištění tohoto přetlaku během krystalizace, tento může být zvýšen zavedením plynu jako jsou plyny vyjmenované výše.

10 Přirozeně kapalina nebo směsi kapalin by neměly reagovat s PEN prepolymerem a nadměrně znehodnocovat polymer během krystalizace. Je též žádoucí z ekonomických důvodů, aby použitá kapalina nebo kapaliny byly relativně levné a snadno oddělitelné od polymeru po krystalizaci sušením nebo promytím kapalinou s relativně nízkou teplotou varu.

15 Jednou skupinou kapalin, které mohou být využity, jsou ty kapaliny, jejichž tlak par při teplotě měknutí PEN prepolymeru může být nedostačující pro zabránění expanze pelet prepolymeru. Pokud je používána tato skupina kapalin, může být krystalizační nádoba natlakována vzduchem nebo dusíkem na tlak dostatečný pro zamezení rychlé expanze polymeru během krystalizace. 20 Příkladů této skupiny kapalin jsou ethylenglykol (EG), diethylenglykol (DEG), propandiol (PDO) a butandiol (BD). Mezi těmito kapalinami je výhodnou kapalinou ethylenglykol, neboť je nejméně drahý a v případě že ethylenglykol reaguje s PEN prepolymerem, zůstane struktura polymeru nezměněna.

25 Druhou skupinou kapalin, které mohou být využity při tomto způsobu jsou ty kapaliny, jejich tlaky par při teplotě měknutí PEN prepolymeru jsou dostatečně vysoké pro zabránění expanze polymeru bez zvyšování tlaku v krystalizační nádobě nebo krystalizačním kroku. Příkladů těchto kapalin jsou voda a směsi vody a ethylenglykolu. A v případě, že kapalina reaguje s prepolymerem, jeho struktura zůstane nezměněna. Ostatní kapaliny, jako jsou alkoholy a ostatní glykoly 30 s delším řetězcem mohou být též využity jako vhodné kapaliny nebo směsi kapalin.

Teplota prepolymeru během krystalizace bude v rozsahu od zhruba 20 °C nad  $T_g$  (teplotou skelného přechodu) do 10 °C pod  $T_m$  (teplotu tání) prepolymeru.

35 Pokud je to užitečné, může být prepolymer před aplikací přetlaku při provádění krystalizaci částečně zbaven těkavých složek zahříváním při teplotě mezi 80 °C a 140 °C. Pokud jsou tyto těkavé složky z prepolymeru částečně odstraněny, bude potřebný relativně nižší přetlak pro zamezení expanze zbylých těkavých složek během krystalizace a tedy deformace pelet.

40 Délka času potřebného pro krystalizační krok bude závislá na použitých teplotách. Použití vyšší teploty bude přirozeně vyžadovat kratší úsek času pro dosažení vyžadovaného stupně krystalizace. Kupříkladu při teplotě 150 °C je požadovaná doba krystalizace asi od 30 minut do 1 hodiny. Při teplotě 200 °C je pro krystalizaci vyžadováno pouze několik minut. Optimální délka času pro krystalizaci bude též trochu záviset na použitém zařízení a velikosti a tvaru pelet nebo úlomků. 45 Čas potřebný pro krystalizaci při nepřetržitějším způsobu bude obvykle v rozsahu od 5 minut do 30 minut a obvykleji v rozsahu od zhruba 7 minut do asi 20 minut.

Polymerem nebo prepolymerem může být homopolymer PEN nebo kopolymer s PEN. Kopolymery mohou být připravovány při výrobě prepolymeru nahrazením části prekurzorů, tedy 50 kyseliny naftalendikarboxylové nebo dimethylnaftalenátu, jinými dikarboxylovými kyselinami, jako jsou kyselina tereftalová a kyselina izoftalová. Je výhodné, aby kopolymerem PEN byl kopolymer PEN a polyethyltereftalátu (PET). Procentní zastoupení PEN a PET v kopolymeru se může měnit, ale bude běžně v rozsahu mezi 98 % PEN k 2 % PET a 2 % PEN k 98 % PET, vztaženo na % molární opakujících se skupin. Ačkoliv jakákoli z těchto procentních zastoupení

jsou v rozsahu tohoto vynálezu, je výhodné, když obsah PEN v kopolymeru bude větší než 80 %, a ještě výhodnější, pokud obsah PEN bude větší než 90 %.

5 Po krystalizaci PEN prepolymery může být tento sušen a polymerován v tuhém stavu vsádkovým nebo nepřetržitým způsobem. Vhodné teploty pro polymeraci v tuhém stavu mohou být v rozsahu od teploty těsně nad prahovou teplotou polymerační reakce do teploty v rozmezí několika stupňů teploty lepidlosti PEN prepolymery, která je určité pod jeho teplotou tání.

10 Využívaná teplota polymerace v tuhém stavu bude běžně v rozsahu od zhruba 1 °C do asi 50 °C pod teplotou lepidlosti krystalovaného PEN polymeru. Optimální teplota reakce v tuhém stavu se bude poněkud lišit pro prepolymery různých složení. Podle obecného pravidla, optimální teplota pro polymeraci v tuhém stavu pro homopolymerní PEN prepolymer bude od zhruba 5 °C do asi 20 °C pod jeho teplotu lepidlosti. Například při polymeraci krystalického PEN v tuhém stavu se  
15 běžně používaná teplota pohybuje v rozsahu od zhruba 210 °C do asi 265 °C. Obecně krystalický PEN prepolymer bude polymerován v tuhém stavu při teplotě od zhruba 230 °C do asi 265 °C. Ve většině případů bude PEN prepolymer polymerován v tuhém stavu při teplotách od 240 °C do 260 °C.

20 V průběhu polymerace PEN prepolymery v tuhém stavu se zvyšuje teplota jeho lepidlosti. Tedy může být během průběhu polymerace teplota polymerace v tuhém stavu přírůstkově zvyšována. Taková technika polymerace PET prepolymery v tuhém stavu je popsána například v patentu US 3 718 621.

25 Polymerace v tuhém stavu je prováděna v přítomnosti proudu inertního plynu nebo pod vakuem. Obvykle je nepřetržitý způsob polymerace v tuhém stavu veden v přítomnosti proudu inertního plynu. Je vysoce žádoucí, aby inertní plyn rovnoměrně procházel pásmem polymerace v tuhém stavu, které je plněno polymerovaným krystalovaným prepolymery polyesteru. Aby byl zajištěn homogenní nebo rovnoměrný průtok inertního plynu pásmem polymerace v tuhém stavu bez obtékání určitých míst, jsou obecně používána zařízení pro rozhánění inertního plynu. Dobrý  
30 polymerační reaktor bude navržen takovým způsobem, aby inertní plyn procházel polyesterovým prepolymery homogenně. Může být zaznamenáno, že inertní plyn jak proudí polymerace v tuhém stavu, prochází skutečně okolo pelet nebo úlomků polyesterového prepolymery.

35 Některé vhodné inertní plyny pro použití při způsobech polymerace v tuhém stavu podle tohoto vynálezu zahrnují dusík, oxid uhličitý, helium, argon, neon, krypton, xenon a určité průmyslové odpadní plyny. Mohou být použity rozličné kombinace nebo směsi různých inertních plynů. Ve většině případů bude jako inertní plyn použit dusík. Při nepřetržitém způsobu bude hmotnostní poměr toku PEN prepolymery k plynnému dusíku v rozsahu od zhruba 1:0,25 do asi 1:1.

40 Reaktor využívaný pro nepřetržitou polymeraci v tuhém stavu bude zahrnovat fluidní lože nebo pohyblivé lože. Ve většině případů je výhodné používat válcový polymerační reaktor, ve kterém PEN prepolymer protéká reaktorem po požadovanou dobu zdržení. Takové válcové reaktory mají v podstatě jednotný příčný průřez a dostatečnou výšku pro umožnění vznosu PEN prepolymery z důvodu působení tíhové síly od vrchu do dna reaktoru při požadované době zdržení. Jinak  
45 řečeno, PEN prepolymer se pohybuje od vrchu do dna takového válcového polymeračního reaktoru částečně ve stavu vznosu. Rychlost průtoku takovým reaktorem může být řízena ovládním vyprazdňování ode dna reaktoru. Je obecně výhodné umožnit průtok inertního plynu protiproudě (vzhůru) reaktorem při rychlosti plynu dostatečně pod hranicí turbulence tak, že pelety nebo úlomky PEN prepolymery nejsou ve vznosu (stále zůstávají všechny v kontaktu).  
50 Pelety nebo úlomky PEN prepolymery zůstávají během polymeračního způsobu v tuhém stavu v podstatě v té stejné fyzikální formě.

PEN prepolymer bude polymerován v tuhém stavu po dobu dostatečnou pro zvýšení jeho molekulové hmotnosti, nebo zvýšení vnitřní viskozity, která je požadována u PEN pryskyřice  
55 s vysokou molekulovou hmotností. Pro PEN pryskyřici s vysokou molekulovou hmotností bude

žádoucí být připravena s vnitřní viskozitou nejméně 0,5 dl/g. Ve většině případů bude mít pryskyřice s vysokou molekulovou hmotností vnitřní viskozitu nejméně zhruba 0,65 dl/g a pro některá použití bude s výhodou mít vnitřní viskozitu nejméně zhruba 0,8 dl/g. Potřebný čas polymerace bude běžně v rozsahu od asi 1 do zhruba 36 hodin a ve většině případů bude v rozsahu od 6 do 24 hodin.

#### Příklady provedení vynálezu

Tento vynález je objasněn následujícími příklady, které jsou uvedeny pouze pro účel ilustrativní a nemají být pokládány za omezení rozsahu vynálezu nebo způsobu jakým může být uplatněn. Pokud není uvedeno jinak, jsou všechny díly a procenta udány jako hmotnostní.

#### 15 Příklad 1

V následujících příkladech byla použita krystalizační nádoba. Byla vyrobena jako 250 mm dlouhá trubka z 12mm nerezavějící oceli třídy 40, s vnějším průměrem 21 mm a vnitřním průměrem 15,8 mm. Krystalizátor byl spojen s termočlánkem, tlakoměrem a jehlovým ventilem. Hrot termočlánku zasahoval asi 25 mm nad dno nádoby, takže byl za běhu pokusů v kontaktu se vzorkem polymeru. Ventil byl používán k natlakování a odpouštění nádoby a umožňoval ovládnutí tlaku v nádobě. Všechny experimentální přetlaky byly zaznamenávány v kPa pomocí tlakoměru tak, že hodnota 0 kPa odpovídala 1 atmosféře. Kdykoliv byla zkoušena krystalizace za atmosférického tlaku, byl ventil během krystalizace ponechán otevřený. Pokud byl požadován přetlak vyšší než 0 kPa, byl krystalizátor natlakován stlačeným vzduchem před započítáním krystalizace. Pokud se tlak uvnitř krystalizátoru zvýšil díky zvýšení teploty, byl plyn nebo páry uvolněny z nádoby nastavením ventilu, do dosažení požadovaného a oznamovaného tlaku.

V pokusech shrnutých v tabulce 1 byly použity dva polyethylen-naftalátové prepolymery. Polymerem A byl homopolymer PEN s vnitřní viskozitou 0,475 dl/g a teplotou tání ( $T_m$ ) podle diferenční skanovací kalorimetrie (DSC) 270 °C, teplotou skleného přechodu ( $T_g$ ) 120 °C, velikostí pelet 2,00 g/100, s obsahem vlhkosti 0,538 % a obsahem acetaldehydu  $83 \cdot 10^{-4}$  % (ppm). Polymerem B byl kopolymer 95 % PEN a 5 % PET, přičemž procenta jsou molární vzhledem k opakujícím se jednotkám. Kopolymer měl hodnotu vnitřní viskozity 0,453 dl/g, teplotu tání ( $T_m$ ) 262 °C, teplotu skleného přechodu ( $T_g$ ) 118 °C, velikost pelet 2,01 g/100, obsah vlhkosti 0,470 % a obsah acetaldehydu  $75 \cdot 10^{-4}$  % (ppm). Měření vnitřní viskozity bylo pro oba testované polymery prováděno v rozpouštědlové směsi fenolu a tetrachlorethanu v poměru 60:40 při 30 °C.

V pokusech 1 až 21, v tabulce 1, byla krystalizace vedena za přítomnosti vzduchu. 5 gramů příslušného polymeru bylo vloženo do krystalizátoru a krystalizátor natlakován pokud příslušný pokus vyžadoval přetlak větší než 0 kPa. Krystalizátor byl ponořen do termostátované lázně diethylenglykolu (DEG) a teplota byla řízena jak bylo požadováno a jak je ukázáno v tabulce 1. Čas, kdy teplota polymeru a vzduchu dosáhla rozmezí 1 °C od cílové teploty krystalizace byl pokládán za čas nula. Krystalizace byla ponechána probíhat po požadovaný úsek krystalizačního času. Doba potřebná k dosažení krystalizační teploty byla zhruba 8 minut. Krystalizátor byl vyjmut z lázně diethylenglykolu (DEG) a bezprostředně ochlazen v chladné vodě pro zastavení krystalizace. Nádoba byla otevřena a krystalovaný polymer byl zkoušen na hustotu pomocí sloupce pro měření hustoty a tyto výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. Tabulka 1 dále zobrazuje krystalizační podmínky a vzhled pelet.

50

Tabulka 1 – Krystalizační podmínky a výsledky

Pokus č.	Polymer	Prostředí	Teplota °C	Přetlak kPa	Čas min	Měrná hmotnost g/cm <sup>3</sup>	Barva	Vlastnosti pelet
1	A	Vzduch	170	0	5	<1	Bílá	Polymer velmi expandoval a vytvořil porézní hmotu
2	A	Vzduch	170	70	5	<1	Bílá	Pelety nafouklé, podobné perlám
3	A	Vzduch	170	100	5	>1, <1,1	Bílá	Pelety vypouklé
4	A	Vzduch	170	140	5	1,257	Bílá	Pelety lehce deformované
5	A	Vzduch	170	170	5	1,347	Bílá	Normální
6	A	Vzduch	170	200	5	1,347	Bílá	Normální
7	A	Vzduch	170	200	3	1,347	Bílá	Normální
8	A	Vzduch	170	200	10	1,348	Bílá	Normální
9	A	Vzduch	180	200	1	1,348	Bílá	Normální
10	A	Vzduch	180	200	5	1,348	Bílá	Normální
11	A	Vzduch	160	200	5	1,333	Opakní	Normální
12	A	Vzduch	160	200	10	1,342	Bílá	Normální
13	A	Vzduch	150	200	30	1,328	Průsvitná	Normální
14	A	Vzduch	140	200	60	1,327	Čirá	Amorfni, běžný tvar
15	B	Vzduch	170	0		<1	Bílá	Pelety velmi expandovaly a vytvořily porézní hmotu
16	B	Vzduch	170	100	5	1,217	Bílá	Lehce expandované a deformované
17	B	Vzduch	170	140	5	1,315	Bílá	Normální
18	B	Vzduch	170	170	5	1,347	Bílá	Normální
19	B	Vzduch	170	170	3	1,344	Bílá	Normální
20	B	Vzduch	170	200	5	1,344	Bílá	Normální
21	B	Vzduch	170	170	10	1,347	Bílá	Normální

5 Hustota může být použita pro odhadování stupně prokrytalování polyesteru za předpokladu, že polyesterová hmota neobsahuje dutiny. Stupeň krystalinity PEN může být ve vztahu k jeho hustotě a může být udán následující rovnicí: frakční krystalinita =  $(D_s - D_a) / (D_c - D_a)$

kde  $D_s$  = hustota (měrná hmotnost) testovaného vzorku g/cm<sup>3</sup>,

10  $D_a$  = hustota (měrná hmotnost) amorfniho vzorku PEN = 1,328 g/cm<sup>3</sup> a

$D_c$  = je hustota (měrná hmotnost) krystalu PEN = 1,407 g/cm<sup>3</sup>.

15 Nicméně pokud polymer významně expanduje, vztahy rovnice (1) přestávají platit. Z tohoto důvodu byly do tabulky 1 zahrnuty barvy krystalizačních produktů (například čirá, zamlžená, průsvitná, opakní nebo bílá) sloužící jako další ukazatel krystalinity. Jak amorfni polyester krystaluje, přechází z čiré do zamlžené, průsvitné, opakní a bílé. Obecně platí, že opakní PEN nebo kopolymer by měl mít dostatečný stupeň krystalinity pro zabránění slepování v násypníku sušičky.

20 V pokusu 1 byla krystalizace vedena při 170 °C za atmosférického tlaku (přetlaku 0 kPa). Podle předpokladů polymer velmi silně expandoval za tvorby porézní hmoty. Se zvyšováním krystalizačního tlaku (pokusy 2, 3 a 4) se snižoval stupeň expanze a hrudkovatění nebo spékání pelet. Pokud byl krystalizační tlak zvýšen na přetlak asi 170 kPa nebo výše (srovnej pokusy 5 a 8), 25 nebyla nalezena významná expanze polymeru a byly získány krystalizované pelety s normálním tvarem. Ačkoliv u pokusů s krystalizačním přetlakem 170 kPa nebo vyšším byl stále určitý stupeň shlukování či aglomerace pelet, to bylo očekáváno, neboť při pokusu nebylo v průběhu krystalizace prováděno promíchávání. Při průmyslových činnostech poskytuje použitý krystalizátor vždy dostatečné míchání nebo nucený pohyb, který zabrání hrudkování pelet dokud pelety 30 během krystalizace významně neexpandují. Toto ukazuje, že způsobem podle tohoto vynálezu mohou být nezpracované pelety PEN při dostatečně vysokém tlaku v krystalizátoru krystalovány bez expanze nebo puchnutí pelet.

35 V případě, že byla krystalizační teplota zvýšena na 180 °C a krystalizační přetlak ustálený na 200 kPa (pokusy 9 a 10), byly získány dobře krystalované pelety s vyšší hustotou (nebo krystalinitou) a normálním tvarem. V případě snížené teploty na 160 °C krystalizačním přetlakem

ustáleným na 200 kPa (pokusy 11 a 12), byly získány dobře krystalované pelety s nižší hustotou a normálním tvarem. V případě, že byla krystalizační teplota snížena na 150 °C (pokus 13), byly po 30 minutách krystalizace získány průsvitné pelety s normálním tvarem. Když byla teplota ještě více snížena na 140 °C (pokus 14), pelety zůstaly amorfni dokonce ještě po 60 minutách krystalizace. Tyto výsledky ukazují, že rychlost krystalizace a dosažitelný stupeň krystalinity PEN se zvyšují se zvyšující se teplotou.

V pokusech 15 až 21 byl na vzduchu krystalován polymer B za různých tlaků. Je zřejmé, že tento kopolyester s obsahem naftalátů se za obdobných podmínek chová podobně jako PEN homopolymer (Polymer A). Při krystalizační teplotě 170 °C a krystalizačním přetlaku 140 kPa (pokus 17) byly získány dobře krystalizované pelety běžného tvaru. Ačkoliv nebyla zaznamenána viditelná expanze pelet, byla hustota krystalovaných pelet (měrná hmotnost 1,315 g/cm<sup>3</sup>) nižší než u amorfniho polymeru (1,328 g/cm<sup>3</sup>). Toto značí, že přestože se tvar krystalovaných pelet jevil normální, za krystalizačního přetlaku 140 kPa stále existoval určitý malý stupeň expanze. Krystalizační tlaky jsou považovány za přijatelné od okamžiku, kdy se tvar krystalovaných pelet jevil normálním a pelety během krystalizace nadměrně nehrudkují. Jasněji řečeno, když byl krystalizační přetlak zvýšen na 170 kPa a výše, byly získány dobře krystalizované neexpandované pelety.

#### 20 Příklad 2

Každý z prepolymerů krystalovaných v pokusech 5 až 12 byl sušen na obsah vlhkosti 0,005 % bez zaznamenání expanze pelet. Krystalovaný prepolymer z pokusu 13 lehce hrudkoval z důvodu nedostatečného stupně krystalinity. Tento byl předpověděn z průsvitné barvy zjištěné u krystalizačního produktu. Kopolymer krystalovaný v pokusech 16 až 21 může být též zpracován v tuhém stavu stejným způsobem jako homopolymer, ale samozřejmě výsledný pryskyřičný produkt obsahuje kopolymer PEN/PET v poměrech použitých při tvorbě taveniny prepolymeru.

#### 30 Příklad 3

Krystalované a sušené produkty získané z várek 5 až 12 jsou podrobeny zpracování v tuhém stavu při teplotách od 240 °C do 260 °C pod vrstvou protiproudě vedeného plynného dusíku po dobu do 20 hodin. Vedlejší produkty reakce vzniklé v reaktoru pro reakci v tuhé fázi jsou odstraněny protiproudě vedeným horkým plynným dusíkem. Po tomto provedeném výchozím zpracování v tuhém stavu je PEN homopolymer vhodný pro použití jako film, kord pláště pneumatiky nebo obalový materiál.

Příklady 1, 2 a 3 ukazují, že amorfni PEN homopolymer a kopolymer mohou být za zvýšeného tlaku krystalovány bez expanze nebo deformace pelet během krystalizace. Též jakmile jsou pelety dostatečně krystalovány, neexpandují a nedeformují se během následného sušení (příklad 2) a zpracování v tuhém stavu (příklad 3). Nejmenší přetlak požadovaný pro zabránění expanzi pelet během krystalizace je přímou funkcí množství obsahu těkavých složek v prepolymeru (zvláště obsahu vlhkosti) a teploty měknutí (mezi 140 °C a 150 °C pro PEN homopolymer a nižší pro PEN kopolymer). Se zvyšujícím se obsahem těkavého podílu a se zvyšující se teplotou měknutí se zvyšuje nejmenší potřebný tlak.

#### 50 Příklad 4

Při pokusech 22 až 26 v tabulce 2 byla krystalizace vedena v přítomnosti ethylenglykolu. Do krystalizátoru bylo vneseno 5 gramů příslušného polymeru a 15 ml ethylenglykolu. Při pokusech 25 a 26 v tabulce 2 byla krystalizace vedena v přítomnosti vody. Do krystalizátoru bylo vneseno pět (5) gramů příslušného polymeru a 15 ml vody. Krystalizátor byl ponořen do termostátované

lázně diethylenglykolu (DEG) a teplota byla nastavována jako je požadováno a ukázáno v tabulce 2. Čas, kdy teplota polymeru a vzduchu dosáhla rozmezí 1 °C od cílové teploty krystalizace, byl pokládán za čas nula. Krystalizace byla ponechána probíhat po požadovaný úsek krystalizačního času. Doba potřebná k dosažení krystalizační teploty byla zhruba 8 minut. Krystalizátor byl  
 5 vyjmut z lázně diethylenglykolu (DEG) a bezprostředně ochlazen v chladné vodě pro zastavení krystalizace. Nádoba byla otevřena a krystalovaný polymer byl zkoušen na hustotu pomocí sloupce pro měření hustoty a tyto výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Tabulka 2 dále zobrazuje krystalizační podmínky a tvar pelet.

10

Tabulka 2 – Krystalizační podmínky a výsledky

Pokus č.	Polymer	Prostředí	Teplota °C	Přetlak kPa	Čas min	Měrná hmotnost g/cm <sup>3</sup>	Barva	Vlastnosti pelet
22	A	Ethylenglykol	170	0	5	<1	Bílá	Polymer velmi expandovaný a nafouklý
23	A	Ethylenglykol	170	200	5	1,348	Bílá	Normální
24	B	Ethylenglykol	170	170	5	1,347	Bílá	Normální
25	A	Voda	160	500	5	1,343	Bílá	Normální
26	A	Voda	170	700	5	1,347	Bílá	Normální

15

## PATENTOVÉ NÁROKY

20

1. Způsob krystalizace amorfního polyethylen–naftalátového prepolymeru s obsahem těkavých složek, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje zahřívání pelet nebo úlomků uvedeného prepolymeru na teplotu v rozsahu od 20 °C nad teplotu skelného přechodu T<sub>g</sub> do 10 °C pod teplotu tání T<sub>m</sub> prepolymeru při míchání a při tlaku vyšším než je tlak atmosférický, který je  
 25 nejméně tak vysokým jako je tlak par uvedených těkavých složek v prepolymeru, za vzniku krystalovaného polyethylen–naftalátového polymeru.

25

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že tlak se dosahuje plynem obsahujícím vzduch, dusík nebo jejich kombinaci.

30

3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že tlak se dosahuje kapalinou nebo směsí kapalin.

35

4. Způsob podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kapalinou nebo směsí kapalin je voda, ethylenglykol nebo jejich směs.

35

5. Způsob podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kapalina nebo směs kapalin poskytuje tlak par při teplotě v rozsahu od 20 °C nad teplotou skelného přechodu T<sub>g</sub> do 10 °C pod teplotu tání T<sub>m</sub> prepolymeru, který je nedostačující pro zabránění expanze těkavých složek v prepolymeru, a dostatečný tlak pro zabránění uvedené expanzi se dosahuje zaváděním plynu.

40

6. Způsob podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že prepolymer zahrnuje homopolymer nebo kopolymer polyethylen–naftalátu (PEN) a polyethylen–tereftalátu (PET) obsahující více než 80 % PEN s výhodou alespoň 90 % PEN, vztaženo na % molární opakujících se skupin.

45

7. Způsob podle nároku 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že prepolymer se připravuje polymerací ethylenglykolu a 2,6–naftalendikarboxylové kyseliny nebo jejího esteru ve fázi taveniny.

8. Způsob podle některého z předchozích nároků, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že před krystalizací se prepolymer zahřívá na teplotu od 80 °C do 140 °C pro částečné odstranění těkavých složek v prepolymeru.
- 5 9. Způsob podle některého z předchozích nároků, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že přetlak během krystalizace je nejméně 100 kPa, s výhodou nad 140 kPa, přičemž uvedený přetlak se měří při teplotě od 20 °C nad teplotu skelného přechodu  $T_g$  do 10 °C pod teplotu tání  $T_m$  prepolymeru.
- 10 10. Způsob výroby polyesteru s vysokou molekulovou hmotností, majícího vnitřní viskozitu alespoň 0,5 dl/g, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že zahrnuje krystalizaci amorfního polyethylen-naftalátového prepolymeru podle způsobu nárokovaného v kterémkoliv z předchozích nároků a poté polymeraci uvedeného krystalického prepolymeru za podmínek tuhého stavu při teplotě od 50 °C do 1 °C pod teplotu lepivosti prepolymeru po dobu dostatečnou k získání polyesterové pryskyřice s vysokou molekulovou hmotností.
- 15

20

---

Konec dokumentu

---