

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **13.08.2002**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.08.2001**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/929436**
(33) Země priority: **US**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:
(Věstník č. 7/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/US2002/025610**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2003/016378**

(21) Číslo dokumentu:

2003-3440

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :
C 08 G 63/85
C 08 K 9/04
C 08 K 9/02

(71) Přihlašovatel:

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY,
Wilmington, DE, US

(72) Původce:

Duan Jiwen F., Apex, NC, US

(74) Zástupce:

Čermák Karel jr., JUDr. Ph.D., Národní 32, Praha 1,
11000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby polyesteru pomocí potaženého
oxidu titaničitého**

(57) Anotace:

Předmětem řešení je způsob výroby polyesteru, který zahrnuje polymerování polymerační směsi obsahující (i) karbonylovou sloučeninu nebo oligomer karbonylové sloučeniny a (ii) glykol, v přítomnosti titanového katalyzátorového prostředku, za vytvoření polyesteru, kde potažený oxid titaničitý, zahrnující oxid titaničitý a potah, se přidává před a nebo během polymerace.

CZ 2003 - 3440 A3

Způsob výroby polyesteru pomocí potaženého oxidu titaničitého

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu výroby polyesteru. Konkrétně se tento vynález týká způsobu polymerace karbonylové sloučeniny a glykolu v přítomnosti potaženého oxidu titaničitého a titanového katalyzátorové prostředí.

Dosavadní stav techniky

Polyestery, jako jsou například polyethyltereftalát, polytrimethyltereftalát a polybutyltereftalát, obecně uváděné jako „polyalkyltereftaláty“, jsou třídou významných průmyslových polymerů. Jsou široce používány ve vláknových, fóliových a lisovaných prostředcích.

Existuje několik známých způsobů výroby polyesteru. Jedním způsobem se polyester vyrábí transesterifikací esteru, jako je dimethyltereftalát (DMT), s glykolem s následnou polykondenzací. V dalším známém způsobu se kyselina, jako je kyselina tereftalová (TPA), přímo esterifikuje s glykolem s následnou polykondenzací. Katalyzátor se obvykle používá pro katalyzování esterifikačních, transesterifikačních a/nebo polykondenzačních reakcí.

Pro polymerační a/nebo polykondenzační reakce se jako katalyzátor často používá antimon. Bohužel katalyzátory na bázi antimonu trpí několika nedostatky. Antimon vytváří nerozpustné antimonové komplexy, které ucpávají zvlákňovací trysky. Následkem toho jsou během zvlákňování vláken nutná častá zastavení výroby, aby se očistily zvlákňovací trysky od sražených sloučenin antimonu.

Navíc jsou zde zvýšené ekologické a regulační kontroly, zejména u použití, u kterých dochází ke kontaktu s potravinami, kvůli toxickým vlastnostem katalyzátorů na bázi antimonu.

Titanové katalyzátory, které jsou méně toxické než katalyzátory na bázi antimonu, byly rozsáhle zkoumány pro použití jako katalyzátory v těchto esterifikačních, transesterifikačních a polykondenzačních reakcích.

Titanové katalyzátory snižují množství anorganických pevných látek v polyesteru vytvořeném pomocí katalyzátorů na bázi antimonu, a tím snižují tlak svazku při zvlákňování a zamlžení termosetu ve formovacím rámu. Titanové katalyzátory rovněž snižují poruchy zvlákňování a zlepšují výtěžek zvlákňovaných vláken.

V průběhu výroby polyesterů se jako matovací činidlo hodně používal nepotažený oxid titaničitý (TiO_2). Nicméně bylo zjištěno, že nepotažený oxid titaničitý deaktivuje titanový katalyzátor. Následkem této deaktivace je nutno dramaticky zvýšit množství titanového katalyzátoru pro dosažení stejného stupně polymerace, jako při množství titanového katalyzátoru použitého bez oxidu titaničitého jako matovacího činidla.

Existuje potřeba nového způsobu výroby polyesteru, kde míra deaktivace titanového katalyzátoru způsobená oxidem titaničitým se sníží nebo odstraní.

Podstata vynálezu

Tento vynález poskytuje způsob výroby polyesteru, kde deaktivace titanového katalyzátoru oxidem titaničitým se sníží nebo odstraní. Tento vynález poskytuje způsob výroby polyesteru.

Způsob zahrnuje polymerování polymerační směsi obsahující (i) karbonylovou sloučeninu nebo oligomer karbonylové sloučeniny a

(ii) glykol, v přítomnosti titanového katalyzátorové prostředku, za vytvoření polyesteru, kde potažený oxid titaničitý, zahrnující oxid titaničitý a potah, se přidává před nebo během polymerace.

Potah potaženého oxidu titaničitého může obsahovat sloučeninu hliníku, sloučeninu křemíku, sloučeninu manganu, sloučeninu fosforu, sloučeninu antimonu, sloučeninu kobaltu, organickou sloučeninu nebo jejich kombinaci.

V jednom provedení potah obsahuje polyethylenoxid, trimethylolpropan, polyvinylpyrrolidon, polyvinylalkohol nebo kombinaci dvou nebo více z nich.

V jednom provedení tvoří oxid titaničitý 70 až 99,5 % hmotnostních potaženého oxidu titaničitého. V dalším provedení tvoří potah 0,5 až 30 % hmotnostních potaženého oxidu titaničitého.

Podrobný popis vynálezu

Vynález poskytuje způsob výroby polyesteru, který zahrnuje polymerování polymerační směsi obsahující (i) karbonylovou sloučeninu nebo oligomer uvedené karbonylové sloučeniny a (ii) glykol, v přítomnosti titanového katalyzátorové prostředku, za vytvoření uvedeného polyesteru.

Ve způsobu podle vynálezu se potažený oxid titaničitý, zahrnující oxid titaničitý a potah, přidává před nebo během polymerace.

Potažený oxid titaničitý podle vynálezu zahrnuje potah a oxid titaničitý. Oxid titaničitý, kterým může být anatas nebo rutil, je částečně nebo zcela potažen potahem. Potah se vyrábí z organického a/nebo anorganického materiálu.

Vhodné potahové materiály zahrnují například sloučeninu hliníku, sloučeninu křemíku, sloučeninu manganu, sloučeninu fosforu, sloučeninu antimonu, sloučeninu kobaltu, organickou sloučeninu, jako je polyethylenoxid a/nebo trimethylolpropan, a kombinace dvou nebo více z nich.

Výhodně potah tvoří 0,5 až 30 % hmotnostních potaženého oxidu titaničitého, výhodněji 2 až 20 % hmotnostních, a nejvýhodněji 3 až 10 % hmotnostních.

Příklady potahových sloučenin jsou například oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid draselný, oxid antimonitý, oxid manganatý, polyethylenoxid a trimethylolpropan. Potah potaženého oxidu titaničitého tvoří 0,5 až 30 % hmotnostních potaženého oxidu titaničitého.

V jednom provedení potah potaženého oxidu titaničitého zahrnuje jednu nebo více z následujících sloučenin, takže potah potaženého oxidu titaničitého tvoří 0,5 až 30 % hmotnostních potaženého oxidu titaničitého:

- (i) 0,01 % až 10 % Al_2O_3 , výhodně 0,01 % až 5 %;
- (ii) 0,01 % až 20 % SiO_2 , výhodně 0,01 % až 10 %;
- (iii) 0,01 % až 2 % P_2O_5 , výhodně 0,01 % až 1 %;
- (iv) 0,01 % až 1 % Sb_2O_3 ;
- (v) 0,01 % až 1 % MnO ;
- (vi) 0,01 % až 20 % organické sloučeniny, jako je polyethyloxyd nebo trimethylolpropan, výhodně 0,01 % až 5 %.

Potažený oxid titaničitý může být ve formě suspenze, která zahrnuje potažený oxid titaničitý v glykolu a/nebo ve vodě. Koncentrace potaženého oxidu titaničitého v suspenzi může být 1 až 80 %, výhodně 10 až 60 %, nejvýhodněji 20 až 30 % hmotnostních.

V jednom provedení suspenze potaženého oxidu titaničitého obsahuje glykol, který má 1 až 10, přednostně 1 až 8, nejvýhodněji

1 až 4 atomy uhlíku na molekulu, jako je alkylenglykol, polyalkylenglykol, alkoxylovaný glykol nebo jejich kombinace.

Příklady vhodných glykolů jsou například ethylenglykol, propylenglykol, isopropylenglykol, butylenglykol, 1-methylpropylenglykol, pentylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, polyoxyethylenglykol, polyoxypropylenglykol, polyoxybutylenglykol a kombinace dvou nebo více z nich.

Nejvýhodnějšími glykoly jsou ethylenglykol, 1,3-propandiol a butylenglykol, které se mohou používat při výrobě komerčně významného polyethylentereftalátu, polypropylentereftalátu a polybutylentereftalátu.

Suspenze potaženého oxidu titaničitého se může připravit pomocí postupů dobře známých odborníkům v oboru.

Suspenze se může připravit v jakékoliv vhodné nádobě nebo nádrži pomocí postupů dobře známých odborníkům v oboru, jako je mletí za vlhka, mletí v kolovém mísiči s pískem, mletí pomocí perel, mletí v kulovém mlýnu, mletí v koloidním mlýnu, homogenizace, odstředování, míchání, filtrace a kombinace dvou nebo více z nich.

Případně může suspenze potaženého oxidu titaničitého dále obsahovat disperzní činidlo. Potažený oxid titaničitý se může mísit v přítomnosti disperzního činidla, jako je tripolyfosforečnan draselný, pyrofosforečnan draselný, polyvinylpyrrolidon a/nebo polyvinylalkohol, s glykolem za vytvoření suspenze.

Příklady vhodných disperzních sloučenin jsou například kyselina polyfosforečná nebo její sůl, fosfonátový ester, kyselina pyrofosforečná nebo její sůl, kyselina fosforitá nebo její sůl, polyvinylpyrrolidon, polyvinylalkohol a kombinace dvou nebo více z nich.

Kyselina polyfosforečná může mít obecný vzorec $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, ve kterém n je ≥ 2 .

Fosfonátový ester je vybrán ze skupiny sestávající z $(R^1O)_2P(O)ZCO_2R^1$, di(polyoxyethylen)hydroxymethylfosfonátu a jejich kombinací, kde každé R^1 je nezávisle vybráno z vodíku, C_{1-4} alkyly a jejich kombinací; a Z je vybráno z C_{1-5} alkylenu, C_{1-5} alkylidenu a jejich kombinací.

V současné době mezi preferovaná disperzní činidla patří tripolyfosforečnan draselný, pyrofosforečnan draselný a triethylfosfonoacetát.

Suspenze potaženého oxidu titaničitého se může připravit v dávkovém postupu, který pracuje jednoduše a nenákladně. Suspenze se může také připravit kontinuálními způsoby, které jsou dobře známy odborníkovi v oboru.

V jednom provedení je množství potaženého oxidu titaničitého, které se přidává do polymerační směsi, 0,001 až 10 % hmotnostních, výhodně 0,03 až 2,0 % hmotnostní polymerační směsi.

Potažený oxid titaničitý se může přidat před, během nebo po postupu esterifikace nebo transesterifikace karbonylové sloučeniny nebo oligomeru karbonylové sloučeniny.

Potažený oxid titaničitý se také může přidat před nebo během polykondenzace karbonylové sloučeniny nebo oligomeru karbonylové sloučeniny.

Titanovým katalyzátorovým prostředkem používaným ve způsobu podle vynálezu může být jakýkoliv z titanových katalyzátorů běžně používaných pro výrobu polyesteru.

Titanový katalyzátorový prostředek může být v pevné formě nebo titanový katalyzátorový prostředek může být suspenzí nebo roztokem, které dále obsahují glykol a/nebo vodu.

V jednom provedení titanový katalyzátorový prostředek obsahuje tetraalkyltitanát, také uvedený jako tetrahydrokarbyloxid titanu, který je snadno dostupný.

Příklady vhodných tetraalkyltitanátů zahrnují takové, které mají obecný vzorec $Ti(OR)_4$, ve kterém každé R je jednotlivě vybráno z alkyly, cykloalkyly, alkaryly, uhlovodíkového radikálu, který obsahuje 1 až asi 30, výhodně 2 až 18, nejvýhodněji 2 až 12 uhlíkových atomů na radikál.

Tetrahydrokarbyloxidy titanu, ve kterých uhlovodíková skupina obsahuje 2 až asi 12 uhlíkových atomů na radikál, který je lineárním nebo rozvětveným alkylovým radikálem, jsou upřednostňovány, protože jsou relativně nenákladné, snadněji dostupné a účinné při tvorbě roztoku.

Vhodné tetraalkyltitanáty zahrnují například tetraethoxid titanu, tetrapropoxid titanu, tetraisopropoxid titanu, tetra-n-butoxid titanu, tetrahexoxid titanu, tetra-2-ethylhexoxid titanu, tetraoktoxid titanu a kombinace jedné nebo více z nich.

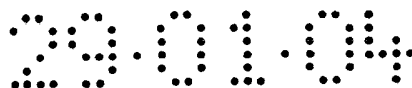
Tetrahydrokarbyloxidy titanu jsou dobře známé odborníkovi v oboru a jsou uvedeny například v patentu US 6 066 714 a US 6 166 170, jejichž popisy jsou zde zahrnuty jako odkaz.

Příklady komerčně dostupných organických titanových sloučenin jsou například TYZOR[®] TPT a TYZOR[®] TBT (tetraisopropyltitanát a tetra-n-butyltitanát, v tomto pořadí) dostupné od E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USA.

Titanový katalyzátorový prostředek může také obsahovat glykolát titanu, případně v přítomnosti vody.

Glykolát titanu se může vyrobit kontaktováním titanové sloučeniny, jako je tetraisopropyltitanát, s alkyglykolem, jako je ethylenglykol, 1,3-propandiol nebo butylenglykol.

Katalyzátorovým prostředkem může být také kyselina titaničitá, která má obecný vzorec H_2TiO_3 , $TiO(OH)_2$ nebo $TiO_2 \cdot H_2O$, oxid titaničitý nebo jejich kombinace.



V souladu s provedením vynálezu může esterifikační, transesterifikační nebo polymerační postup zahrnovat kontaktování, případně v přítomnosti fosforové sloučeniny a/nebo kokatalyzátoru, buď (a) titanového katalyzátorového prostředku a suspenze potaženého oxidu titaničitého v prvním glykolu a/nebo vodě s polymerační směsí obsahující karbonylovou sloučeninu a druhý glykol nebo (b) titanového katalyzátorového prostředku a suspenze potaženého oxidu titaničitého v prvním glykolu a/nebo vodě s oligomerem získaným z karbonylové sloučeniny a druhého glykolu, za podmínek vhodných pro výrobu polymeru obsahujícího opakující se jednotky získané z karbonylové sloučeniny nebo jejího esteru, prvního glykolu a druhého glykolu.

Druhý glykol může být stejný nebo jiný než první glykol. V současnosti preferovaný druhý glykol je ethylenglykol, 1,3-propandiol (propylenglykol), butylenglykol nebo kombinace dvou nebo více z nich.

Ve způsobu podle vynálezu se titanový katalyzátorový prostředek může použít jako katalyzátor polykondenzace. Nebo může být titanový katalyzátorový prostředek přítomen v esterovém výměníku pro urychlení transesterifikační reakce nebo v esterifikátoru pro urychlení esterifikační reakce.

Titanový katalyzátorový prostředek je obecně účinnější v polykondenzační reakci než v esterifikačních nebo transesterifikačních reakcích.

Vhodné množství titanového katalyzátorového prostředku pro esterifikaci nebo transesterifikaci může být nadměrným množstvím pro polykondenzaci.

Když je titanový katalyzátorový prostředek přítomný v esterifikátoru nebo esterovém výměníku (transesterifikátoru) v přebytku pro polykondenzaci, nebo když je polykondenzace zamýšlena s netitanovým kondenzátorem, jako je antimon, část z celkového množství titanového katalyzátoru je výhodně

deaktivována nebo inhibována po esterifikaci nebo transesterifikaci s fosforovou sloučeninou, aby se zabránilo odbarvení polymeru.

Titanový katalyzátorový prostředek může dále obsahovat kokatalyzátor přítomný v rozmezí od asi 0,001 do asi 30 000 ppm hmotnostních polymerační směsi obsahující karbonylovou sloučeninu a glykol, výhodně asi 0,1 až asi 1000 ppm hmotnostních, a nejvýhodněji 1 až 100 ppm hmotnostních.

Vhodné kokatalyzátory zahrnují například kobaltový kokatalyzátor, hliníkový kokatalyzátor, antimonový kokatalyzátor, manganový kokatalyzátor, zinkový kokatalyzátor nebo kombinace dvou nebo více z nich. Takové kokatalyzátory jsou dobře známy odborníkovi v oboru.

V dalším provedení kokatalyzátor obsahuje kobaltový/hliníkový kokatalyzátor. Kobaltové/hliníkové katalyzátory obsahují kobaltovou sůl a hliníkovou sloučeninu, ve kterých molární poměr hliníku ke kobaltové soli je v rozmezí od 0,25:1 do 16:1.

Kobaltové/hliníkové katalyzátory jsou popsány v patentu US 5 674 801, jehož popis je zde začleněn jako odkaz.

Když je kokatalyzátor přítomen ve způsobu podle vynálezu, může se kokatalyzátor buď oddělit nebo se může zahrnout jako součást titanového katalyzátorového prostředku.

Titanový katalyzátorový prostředek může také zahrnovat dodatkové přísady, které jsou dobře známé ze stavu techniky.

Titanový katalyzátorový prostředek může například obsahovat stabilizátor (tj. látka, která zabraňuje gelovatění nebo sražení roztoku titanového katalyzátorového prostředku), jako je fosforové stabilizační činidlo, a/nebo tónovací sloučeninu, jako je kobaltová tónovací sloučenina.

Titanový katalyzátor přítomný v polyesteru může způsobit zvýšenou degradaci a žloutnutí při budoucím zpracování. Pro snížení a/nebo odstranění degradace a žloutnutí při budoucím zpracování se může část nebo celé množství titanového katalyzátoru deaktivovat nebo inhibovat po polymeraci fosforovou sloučeninou pro zabránění odbarvení polymeru.

Podobně, když se použijí manganové, zinkové, kobaltové nebo jiné katalyzátory jako esterifikační nebo transesterifikační katalyzátor a titanový katalyzátor se používá jako polykondenzační katalyzátor, tyto katalyzátory se mohou deaktivovat přítomností fosforové sloučeniny. Obdobně titanový katalyzátorový prostředek může také obsahovat fosforovou sloučeninu.

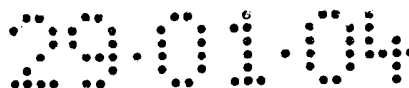
Pro deaktivování katalyzátoru se může použít jakákoliv fosforová sloučenina, která může stabilizovat titanovo-glykolový roztok (tj. může zabránit gelovatění nebo sražení roztoku).

Příklady vhodných fosforových sloučenin zahrnují například kyselinu polyfosforečnou nebo její sůl, fosfonátový ester, kyselinu pyrofosforečnou nebo její sůl a kombinace dvou nebo více z nich.

Kyselina polyfosforečná může mít obecný vzorec $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, ve kterém n je ≥ 2 .

Ester fosfonátu může mít obecný vzorec $(R^2O)_2P(O)ZCO_2R^2$, ve kterém každé R^2 je nezávisle vybráno z vodíku, C_{1-4} alkyly nebo jejich kombinace; a Z je C_{1-5} alkylen, C_{1-5} alkyliden nebo jejich kombinace, di(polyoxyethylen)hydroxymethylfosfonát a kombinace dvou nebo více z nich.

Názorné příklady vhodných fosforových sloučenin zahrnují například tripolyfosforečnan draselný, tripolyfosforečnan sodný, tetrafosforečnan draselný, pentapolyfosforečnan sodný, hexapolyfosforečnan sodný, pyrofosforečnan draselný, pyrofosforitan draselný, pyrofosforečnan sodný, dekahydrát pyrofosforečnanu sodného, pyrofosforitan sodný, ethylfosforečnan, propylfosforečnan, hydroxymethylfosforečnan,



di (polyoxyethylen)hydroxymethylfosforečnan, methylfosfonacetát, ethylmethylfosfonacetát, methylethylfosfonacetát, ethylethylfosfonacetát, propyldimethylfosfonacetát, methyldiethylfosfonacetát, triethylfosfonacetát a kombinace dvou nebo více z nich.

V jednom provedení titanový katalyzátorový prostředek obsahuje sůl kyseliny polyfosforečné, která zahrnuje 0,001 % až 10 % hmotnostních titanu, 50 % až 99,999 % hmotnostních glykolu, a 0 % až 50 % hmotnostních vody, kde molární poměr fosforu k titanu je asi 0,001:1 až 10:1.

Podle vynálezu může být fosforová sloučenina přítomna ve způsobu před, během nebo poté, co se karbonylová sloučenina nebo oligomer karbonylové sloučeniny esterifikuje nebo transesterifikuje. Podobně fosforová sloučenina může být přítomna před, během nebo po polykondenzaci.

Může se použít jakákoliv karbonylová sloučenina, která, když se smíchá s glykolem, může tvořit polyester.

Takové karbonylové sloučeniny zahrnují například kyseliny, estery, amidy, anhydridy kyselin, halogeny kyselin, soli karboxylové kyseliny, oligomery nebo polymery, které mají opakující se jednotky získané z kyseliny, nebo kombinace dvou nebo více z nich.

V současnosti preferovaná kyselina je organická kyselina, jako je karboxylová kyselina nebo její ester.

Oligomer karbonylové sloučeniny, jako je kyselina tereftalová s glykolem, má obecně celkem asi 2 až 100 opakujících se jednotek, výhodně asi 2 až 20 opakujících se jednotek, získaných z karbonylové sloučeniny a glykolu.

Oligomer karbonylové sloučeniny, jako je kyselina tereftalová, se může vyrobit kontaktováním kyseliny tereftalové, jejího esteru nebo jejich kombinací s druhým glykolem za esterifikačních, transesterifikačních nebo polymeračních

podmínek dobře známých odborníkovi v oboru za vytvoření celkem asi 2 až 100, výhodně asi 2 až 20 opakujících se jednotek získaných z kyseliny tereftalové a glykolu.

Organická kyselina nebo její ester může mít obecný vzorec $R^2O_2CACO_2R^2$, ve kterém každé R^2 může být nezávisle (1) vodík nebo (2) uhlovodíkový radikál, ve kterém každý radikál má 1 až asi 30, výhodně asi 3 až 15 uhlíkových atomů na radikál, kterým může být alkylový, alkenylový, arylový, alkarylový, aralkylový radikál nebo kombinace dvou nebo více z nich, a ve kterém A je alkylenová skupina, arylenová skupina, alkenylenová skupina nebo kombinace dvou nebo více z nich. Každé A má asi 2 až 30, výhodně asi 3 až 25, výhodněji asi 4 až 20, a nejvýhodněji 4 až 15 uhlíkových atomů na skupinu.

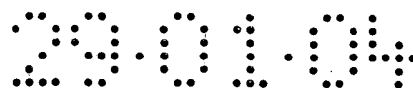
Příklady vhodných organických kyselin zahrnují například kyselinu tereftalovou, kyselinu isoftalovou, kyselinu naftalovou, kyselinu jantarovou, kyselinu adipovou, kyselinu ftalovou, kyselinu glutarovou, kyselinu šťavelovou a kombinace dvou nebo více z nich.

Příklady vhodných esterů zahrnují například dimethyladipát, dimethylftalát, dimethyltereftalát, dimethylglutarát a kombinace dvou nebo více z nich.

Výhodnou organickou kyselinou je kyselina tereftalová nebo její ester dimethyltereftalát.

Pro uskutečnění výroby esteru nebo polyesteru se volí molární poměr glykolu ke karbonylové sloučenině. Obecně může být poměr glykolu ke karbonylu v rozmezí od asi 1:1 do asi 10:1, výhodně asi 1:1 až asi 5:1, nejvýhodněji 1:1 až 4:1.

V jednom provedení se polyester vyrábí při teplotě v rozmezí asi od 150 °C do 500 °C, výhodně asi 200 °C až 400 °C, a nejvýhodněji 250 °C až 300 °C, za tlaku v rozmezí asi od 0,001



do 1 atmosféry (0,1 až 101,3 kPa), po časové období asi od 0,2 do 20, výhodně asi 0,3 až 15, a nejvýhodněji 0,5 až 10 hodin.

Způsob podle vynálezu se může také provádět s použitím jakýchkoliv běžných postupů tavení nebo postupů v pevném skupenství a v přítomnosti nebo nepřítomnosti tónovací sloučeniny pro zeslabení barvy vyráběného polyesteru.

Příklady tónovacích sloučenin zahrnují například aluminát kobaltu, acetát kobaltu, karbazolovou violet (komerčně dostupnou od Hoechst-Celanese, Coventry, Rhode Island, USA, nebo od Sun Chemical Corp., Cincinnati, Ohio, USA), Estofil Blue S-RLS[®] a Solvent Blue 45[™] (od Sandoz Chemicals, Charlotte, North Carolina, USA), CuPc Blue (od Sun Chemical Corp., Cincinnati, Ohio, USA).

Tyto tónovací sloučeniny jsou dobře známé odborníkovi v oboru a jejich popis se zde vynechává.

Tónovací sloučenina se může použít se zde popsaným katalyzátorem v množství asi 0,1 ppm až 1000 ppm, výhodně asi 1 ppm až asi 100 ppm, vztaženo na hmotnost vyrobeného polyesteru.

Vynalezený způsob se může také provádět pomocí jakýchkoliv běžných postupů tavení nebo postupů v pevném skupenství a v přítomnosti nebo nepřítomnosti zjasňovacího optického činidla pro snížení žloutnutí vyrobeného polyesteru.

Příklady zjasňovacích optických činidel zahrnují například 7-naftotriazinyl-3-fenylkumarin (LEUCOPURE EGM od Sandoz Chemicals, Charlotte, North Carolina, USA), 4,4'-bis(2-benzoxazolyl)stilben (EASTOBRITE od Eastman Chemical, Kingsport, Tennessee, USA).

Tato zjasňovací optická činidla jsou dobře známá odborníkovi v oboru a jejich popis se zde vynechává.

Zjasňovací optické činidlo se může použít se zde popsaným katalyzátorem v množství asi 0,1 ppm až 10 000 ppm, výhodně asi 1 ppm až asi 1000 ppm, vztaženo na hmotnost vyrobeného polyesteru.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady se uvádějí pro další objasnění vynálezu a nejsou vytvořené proto, aby příliš omezovaly rozsah vynálezu.

Všechny výrobky TYZOR® uvedené v příkladech byly získány od DuPont, Wilmington, Delaware, USA.

Všechna množství (% nebo ppm (miliontiny)), pokud není uvedeno jinak, jsou hmotnostní.

Vnitřní viskozita (I.V.) se měřila pomocí viskozity roztoku v hexafluorisopropanolu (HFIP). Zvážený vzorek polymeru se rozpustil v HFIP pro vytvoření 4,75% roztoku. Doba kapky roztoku při 25 °C se měřila pomocí konstantního objemového viskozimetru v autoviskozimetrickém systému Octavisc®.

Barva se měřila v kolorimetru Hunterlab D25M-9, kde L barva znamená jasnost, pro kterou je žádoucí vyšší hodnota a b barva znamená žloutnutí, pro které je žádoucí nižší hodnota (méně žlutá).

Přípravky oxidu titaničitého používané v těchto příkladech jsou uvedeny v Tabulce 1.

Nepotažený anatasový oxid titaničitý LW-S-U a potažený anatasový oxid titaničitý LC-S a LOCR-SM se získaly od Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, Německo.

Potažené rutilové oxidy titaničité, TI-PURE oxidy titaničité R-700, R-900, R-706, R-902, R-960 a R-931 se získaly od E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USA.

Navíc se použil potažený rutilový oxid titaničitý s označením R-668, který obsahuje 3 % potahu oxidu křemičitého.

Tabulka 1

| Typ TiO ₂ | % TiO ₂ | % Al ₂ O ₃ | % SiO ₂ | % P ₂ O ₅ | % Sb ₂ O ₃ | % MnO |
|----------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------|
| LW-S-U | > 99 | | | | | |
| LC-S | 97,1 | 1,49 | | | | |
| LOCR-SM | 94,8 | 1,40 | 1,09 | 1,10 | 0,36 | 0,27 |
| R-700 | 96 | 3,1 | | | | |
| R-900 | 94 | 4,3 | | | | |
| R-706 | 93 | 2,4 | 3,0 | | | |
| R-902 | 91 | 4,3 | 1,4 | | | |
| R-960 | 89 | 3,3 | 5,5 | | | |
| R-931 | 80 | 6,4 | 10,2 | | | |
| R-668 | 96 | | 3 | | | |

Příklad 1

Tento příklad dokresluje, že titanový katalyzátor se deaktivuje nepotaženým oxidem titaničitým, nikoliv však potaženým oxidem titaničitým.

Polyethylenová tereftalátová pryskyřice se vyrobila v malém vsádkovém reaktoru z oligomeru a ethylenglykolu. Použité polyesterové esterifikace, polykondenzace a zvláknovací postupy jsou dobře známé odborníkovi v oboru a proto se uvádí pouze stručný popis.

Oligomer se vyrobil z kyseliny tereftalové (TPA) v kontinuálním pokusném provozu.

Nádrž se suspenzí TPA se plynule naplňovala TPA a glykolem s rychlostí asi 47 kg/hodinu. Rychlost naplňování se řídila práškovým šnekovým podavačem za získání požadované rychlosti průtoku polymeru 54,4 kg/hodinu. Použil se čistý ethylenglykol, takže oligomer neobsahoval žádný katalyzátor, rychlost průtoku ethylenglykolu se kontrolovala hmotnostním průtokoměrem tak, že molární poměr ethylenglykolu a TPA byl 2,2. Teplota nádrže se

suspenzi byla asi 80 °C. Suspenze TPA se vlila do recirkulačního esterifikátoru při rychlosti pro udržení požadované průtokové rychlosti polymeru a konstantní hladině oligomerové kapaliny v esterifikátoru. Teplota v esterifikátoru byla regulována na 284 °C. Pára z esterifikátoru se kondenzovala a rozdělila do ethylenglykolu a vody, která se pak smíchala s čistým glykolem a naplnila do nádrže se suspenzí TPA. Oligomer z esterifikátoru měl stupeň polymerace 5 až 10, a neobsahoval antimon nebo oxid titaničitý.

Vsádkovým reaktorem byl skleněný kotel o objemu 1 litr a zahřívání se automaticky kontrolovalo teploměrem. Rychlost míchadla lopatkového typu se regulovala a měřil se točivý moment. Vakuum v reaktoru se vytvořilo vakuovou pumpou. Pára se kondenzovala vodou a suchým ledem.

Oligomer z esterifikátoru (400 gramů), ethylenglykol (120 gramů, včetně ethylenglykolu ve všech pomocných látkách), oxid titaničitý, 20% v ethylenglykolové suspenzi (0 g, 6,0 g, nebo 30 g pro vytvoření polymeru obsahujícího 0 %, 0,3 % nebo 1,5 % TiO_2), titanový katalyzátor tetraisopropyltitanát (TPT, od E.I. du Pont, Wilmington, DE, USA, 0,017 g až 0,071 g pro vytvoření polymeru obsahujícího 7 ppm až 30 ppm Ti), a fosforová sloučenina H_3PO_4 (1% H_3PO_4 v roztoku ethylenglykolu, 0,885 g pro vytvoření polymeru obsahujícího 7 ppm P), nebo di(polyoxyethylen)hydroxymethylfosfonát (HMP, od Akzo Nobel, Louisville, Kentucky, USA, 0,094 g pro vytvoření polymeru obsahujícího 20 ppm P), nebo trifenylfosforitan (TPP, od Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, USA, 0,160 g pro vytvoření polymeru obsahujícího 40 ppm P) se naplnily do reaktoru při teplotě místnosti. Směs se promíchávala s rychlostí 60 otáček/min a zahřívala při 265 °C po dobu 30 minut nebo dokud se nerozpustil oligomer. Vakuum v kotli se snížilo na 120 mm Hg (16 kPa) a teplota se udržovala na 265 °C 10 minut, pak se zahřívala při 275 °C po dobu 20 minut, a zahřívala při 280 °C ve vakuu 30 mm Hg (7,5 kPa) po dobu 20 minut. Kotel se pak zahříval



na požadovanou konečnou teplotu polymerace 285 °C nebo 290 °C při 1 mm Hg.

Polymerace se zastavila, když točivý moment míchadla dosáhnul předvolené hodnoty pro požadovanou molekulovou hmotnost polymeru. Doba od okamžiku dosažení vakua 1 mm Hg do doby zastavení se zaznamenala v následující tabulce jako koncová doba polymerace (minuty).

Horký polymer se zchladil ve vodě na teplotu okolí, pak se sušil a krystalizoval ve vakuové sušárně při 90 °C po dobu 1 hodiny. Krystalizovaná polyethyltereftalátová prskyřice se mlela na vločky, které se sušily ve vakuové sušárně při 90 °C další hodinu, pak se analyzovaly jejich chemické vlastnosti a fyzikální vlastnosti.

Jak je ukázáno v Tabulce 2, bez oxidu titaničitého se potřebovalo pouze 7 až 10 ppm titanového katalyzátoru pro polykondenzační reakci při 285 °C, aby se vyrobil polyester, který má dostatečný stupeň polymerace, měřený pomocí vnitřní viskozity.

Nicméně, když polymerační směs obsahovala 0,3 % hmotnostních nepotaženého oxidu titaničitého LW-S-U, bylo nutno 15 až 20 ppm titanového katalyzátoru pro dosažení dostatečného stupně polymerace.

Tedy potřebné množství titanového katalyzátoru s nepotaženým oxidem titaničitým LW-S-U bylo zhruba dvojnásobek množství katalyzátoru potřebného v reakci, která neobsahovala oxid titaničitý.

Když polymerační směs obsahovala 1,5 % nepotaženého oxidu titaničitého LW-S-U, rychlost polymerace s 30 ppm titanového katalyzátoru byla pomalá. Když však polymerační směs obsahovala potažený oxid titaničitý R-668, reaktivita byla podobná jako u polymeru vyrobeného bez přítomnosti oxidu titaničitého.

Tabulka 2

| ppm Ti | Typ TiO ₂ (% hmotn.) | Fosfor (ppm) | Teplota °C | Doba (min) | I.V. | L barva | b barva |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|---------------|---------------|-------|------------|------------|
| 7 | žádný | H ₃ PO ₄ (7) | 285 | 80 | 0,704 | 80,0 | 9,69 |
| 10 | žádný | H ₃ PO ₄ (7) | 285 | 70 | 0,708 | 79,2 | 11,0 |
| 15 | LW-S-U (0,3 %) | H ₃ PO ₄ (7) | 290 | 100 | 0,673 | 80,0 | 8,10 |
| 15 | LW-S-U (0,3 %) | žádný | 290 | 85 | 0,661 | 80,0 | 9,49 |
| 15 | LW-S-U (0,3 %) | HMP (20) | 285 | 110 | 0,740 | 81,1 | 6,91 |
| 20 | LW-S-U (0,3 %) | TPP (40) | 285 | 90 | 0,666 | 78,7 | 6,82 |
| 30 | LW-S-U (1,5 %) | H ₃ PO ₄ (7) | 285 | 80 | 0,676 | 78,5 | 5,68 |
| 25 | LW-S-U (1,5 %) | žádný | 290 | 95 | 0,728 | 77,5 | 6,75 |
| 30 | LW-S-U (1,5 %) | H ₃ PO ₄ (7) | 290 | 110 | 0,678 | 76,7 | 5,79 |
| 30 | LW-S-U (1,5 %) | žádný | 290 | 170 | 0,629 | 79,7 | 6,36 |
| 30 | LW-S-U (1,5 %) | HMP (20) | 285 | 130 | 0,753 | 78,0 | 6,51 |
| 10 | R-668 (1,5 %) | HMP (20) | 285 | 60 | 0,732 | 82,6 | 8,75 |

Příklad 2

V tomto příkladu byl vsádkový polymerační postup stejný jako v Příkladu 1

Roztok titanového katalyzátoru byl komplexem obsahujícím 1,57 % Ti a s molárním poměrem Ti:P:pTSA 1:1:0,25. Ti pocházel

z TPT (tetraisopropyltitanátu), P pocházel z kyseliny fenylfosforitové a pTSA je p-toluensulfonát.

Jak je ukázáno v Tabulce 3, když nebyl v polymerační směsi při 290 °C přítomen oxid titaničitý, pro výrobu polyesteru majícího dostatečnou I.V. bylo potřeba jen 7 ppm titanového katalyzátoru.

Když polymerační směs obsahovala 0,3 % hmotnostní nepotaženého oxidu titaničitého LW-S-U, bylo třeba 15 ppm titanového katalyzátoru.

Dále, když polymerační směs obsahovala 1,5 % hmotnostní nepotaženého oxidu titaničitého LW-S-U, bylo potřeba 30 až 40 ppm titanového katalyzátoru.

Avšak, když polymerační směs obsahovala 1,5 % hmotnostní potaženého oxidu titaničitého, jako je R-706, R-700, R-900, bylo pro dosažení srovnatelné I.V. nezbytné pouze 10 ppm titanového katalyzátoru.

Tabulka 3

| Ti ppm | typ TiO ₂ (hmotnost. %) | Fosfor (ppm) | Teplota °C | Doba (min) | I.V. | L barva | b barva |
|--------|------------------------------------|-------------------------------------|------------|------------|-------|---------|---------|
| 7 | žádný | žádný | 290 | 35 | 0,688 | 79,5 | 9,09 |
| 7 | žádný | H ₃ PO ₄ (7) | 290 | 100 | 0,661 | 76,0 | 6,66 |
| 15 | LWSU (0,3 %) | žádný | 290 | 65 | 0,681 | 80,6 | 8,63 |
| 15 | LWSU (0,3 %) | H ₃ PO ₄ (7) | 290 | 95 | 0,674 | 79,8 | 7,69 |
| 40 | LWSU (1,5 %) | H ₃ PO ₄ (7) | 290 | 60 | 0,710 | 77,4 | 6,03 |
| 30 | LWSU (1,5 %) | žádný | 290 | 80 | 0,723 | 78,2 | 5,25 |
| 10 | LOCR-SM (1,5 %) | žádný | 285 | 50 | 0,694 | 79,3 | 7,67 |
| 10 | LC-S (1,5 %) | žádný | 285 | 90 | 0,694 | 82,3 | 9,04 |
| 10 | LC-S (1,5 %) | H ₃ PO ₄ (7) | 285 | 85 | 0,697 | 82,6 | 8,60 |
| 10 | LC-S (1,5 %) | H ₃ PO ₄ (14) | 285 | 60 | 0,713 | 81,9 | 8,44 |
| 30 | R931 (1,5 %) | žádný | 290 | 30 | 0,695 | 83,2 | 12,3 |
| 10 | R706 (1,5 %) | žádný | 285 | 45 | 0,606 | 83,6 | 8,11 |

| | | | | | | | |
|----|--------------|------------------------------------|-----|----|-------|------|------|
| 10 | R900 (1,5 %) | žádný | 285 | 80 | 0,720 | 85,9 | 6,65 |
| 10 | R700 (1,5 %) | žádný | 285 | 85 | 0,706 | 83,9 | 8,10 |
| 10 | R900 (1,5 %) | H ₃ PO ₄ (7) | 285 | 70 | 0,708 | 85,3 | 8,04 |
| 10 | R700 (1,5 %) | H ₃ PO ₄ (7) | 285 | 70 | 0,708 | 85,3 | 8,04 |

Příklad 3

Polyethylentereftalátová vlákna se vyrobila v pokusném provozu kontinuálním způsobem z kyseliny tereftalové (TPA), jak dále následuje.

Polyesterové esterifikační, polykondenzační a zvlákňující způsoby jsou dobře známy odborníkovi v oboru a proto se uvádí pouze stručný popis.

Nádrž se suspenzí TPA se kontinuálně naplňovala TPA a ethylenglykolem rychlostí asi 47 kg/hodinu. Rychlost naplňování se řídila práškovým šnekovým podavačem za získání požadované rychlosti průtoku polymeru 54,4 kg/hodinu. Rychlost průtoku ethylenglykolu se kontrolovala hmotnostním průtokoměrem tak, aby molární poměr ethylenglykolu a TPA byl 2,2. Ethylenglykol byl směsí čistého glykolu a recyklovaného glykolu z kondenzované páry z esterifikátoru a předpolymeračního kotle a zařízení na konečnou úpravu. Teplota v nádrži se suspenzí byla asi 80 °C. Suspenze TPA se přivedla do recirkulačního esterifikátoru při rychlosti pro udržení požadované průtokové rychlosti polymeru a konstantní hladině oligomerové kapaliny v esterifikátoru. Teplota v esterifikátoru byla regulována na 284 °C. Pára z esterifikátoru se kondenzovala a rozdělila do ethylenglykolu a vody, glykol se smíchal s kondenzovaným glykolem z páry z předpolymerizérů a zařízení na konečnou úpravu, a pak se smíchal s čistým glykolem a naplnil do nádrže se suspenzí TPA. Oligomer z esterifikátoru měl stupeň polymerace 5 až 10. Přídavné látky, jako jsou katalyzátor, suspenze oxidu titaničitého, inhibitor a činidlo pro řízení barvy, se zaváděly do oligomerové větve před prvním polymerizátorem („Bensonův kotel“). Rychlost zavádění se řídila dávkovacím

čerpádem a měřila se kontrolou pomocí byrety pro získání požadovaných koncentrací v polymeru. 1% roztok Sb nebo 0,1% roztok Ti se zaváděl do oligomerové větve, následované elektrickým mixérem pro získání požadované koncentrace katalyzátoru v polymerační směsi.

Roztok glykolátu antimonu se připravil, jak je uvedeno dále. Glykolát antimonu (1,421 kg) získaný od Elf Atochem (Carrollton, Kentucky, USA) se smíchal s ethylenglykolem (81,6 kg) v míchací nádrži. Směs se míchala, zahřála na 100 °C a udržovala na 100 °C 30 minut. Glykolát antimonu se úplně rozpustil v glykolu, roztok obsahoval 1 % Sb.

Titanový glykolátový katalyzátor obsahující 0,1 % titanu se připravil, jak je uvedeno dále. Tetraisopropyltitanát (TPT, od E.I. Du Pont, Wilmington, DE, USA; 270 gramů) se pomalu přidal do míchaného ethylenglykolu (45,1 kg) při teplotě místnosti.

Porovnávaly se tři typy 20% oxidu titaničitého v suspenzi ethylenglykolu, jak je uvedeno dále. Složení těchto matovacích činidel s oxidem titaničitým jsou stanovena v Tabulce 1 výše.

Nepotažený anatásový oxid titaničitý LW-S-U se smíchal s ethylenglykolem za získání předsměsi 55% hmotnostně suspenze, přidalo se disperzní činidlo, tripolyfosfát draselný (KTPP) při 0,15 % oxidu titaničitého. Předsměs suspenze se mlela v kolovém mísiči s pískem se dvěma průchody, zředila ethylenglykolem na 22% a přefitrovala a pak dále zředila na 20%. Potažený anatasový oxid titaničitý LC-S se smíchal ethylenglykolem za získání předsměsi 60% hmotnostně suspenze, která se dvakrát mlela v kolovém mísiči s pískem a pak zředila ethylenglykolem na 20 %.

Potažený rutilový oxid titaničitý R-668 ve 20% ethylenglykolové suspenzi se připravil stejným způsobem jako LC-S suspenze oxidu titaničitého. Pro polomatné a čiré polymery se 20%

suspenze oxidu titaničitého dále ředily v ethylenglykolu na 10% až 5%, v tomto pořadí.

Suspenze oxidu titaničitého se přivedla do oligomerové větve, následované elektrickým mixérem.

Pro čirý polymer se přivedla 5% suspenze oxidu titaničitého v ethylenglykolu pro získání 0,025 až 0,045 % oxidu titaničitého v polymeru.

Pro polomatný polymer se přivedl 10% oxid titaničitý v ethylenglykolu pro získání 0,25 až 0,35 % oxidu titaničitého v polymeru.

Pro matný polymer se přivedl 20% oxid titaničitý v ethylenglykolu pro získání 1,4 až 1,6 % oxidu titaničitého v polymeru.

Do 80,3 kg ethylenglykolu v míchané směšovací nádrži při teplotě místnosti se přidal di(polyoxyethylen)-hydroxymethylfosfonát („Victastab“ HMP, od Akzo Nobel, Louisville, Kentucky, USA, 1,521 kg) za získání roztoku obsahujícího 0,158 % fosforu.

Podobně se do 22,7 kg ethylenglykolu v míchané směšovací nádrži při teplotě místnosti přidal triethylfosfonoacetát (TEPA, od Albricht & Wilson America, Richmond, Virginia, USA, 263 gramů) za získání roztoku obsahujícího 0,158 % fosforu.

Do 22,3 kg ethylenglykolu v míchané směšovací nádrži se přidal trifenylofosforitan (TPP, od Aldrich Chemical, Milwaukee, WI, USA, 360 gramů) a zahřívával se na 100 °C 60 minut a pak se udržoval při 60 °C za získání roztoku obsahujícího 0,158 % fosforu.

Do 20,4 kg ethylenglykolu se přidal 5% H_3PO_4 v roztoku ethylenglykolu pro získání roztoku obsahujícího 0,5 % H_3PO_4 nebo 0,158 % fosforu.

Další pořadí vstřikování v oligomerové větvi bylo roztok titanového katalyzátoru, suspenze TiO_2 a pak roztok fosforu. Po každém dodatkovém vstřikování byl spuštěn elektrický mixér.

V posledním stupni se smíchal lisovaný koláč karbazolové violeti (od Sun Chemical Corp., Cincinnati, Ohio, USA; 21,8 gramů; obsahující 20 % až 30 % karbazolové violeti) s ethylenglykolem (22,7 kg). Tato suspenze se přivedla do oligomerové větve za získání 5 ppm karbazolové violeti v polymeru pro zeslabení b barvy polymeru (méně žlutý).

Oligomer se načerpal do prvního předpolymeračního kotle („Bensonova kotle“), který se reguloval na 275 °C a absolutním tlaku 110 mm Hg (14,7 kPa). Předpolymer z Bensonova kotle se vлил do druhého předpolymeračního kotle („PP“) a pak do konečného polymeračního kotle („zařízení na konečnou úpravu“). PP se reguloval na teplotu 280 °C a tlak 30 mm Hg (4 kPa).

Zařízení na konečnou úpravu se regulovalo na teplotu 285 °C při absolutním tlaku kontrolovaném on line viskozimetrem pro taveniny, který se použil pro stanovení molekulové hmotnosti polymeru a kalibroval se viskozitou polymerového roztoku v laboratoři.

Odpařený glykol a voda z dvou předpolymeračních kotlů a zařízení na konečnou úpravu se zkondenzovaly a smíchaly s recyklovaným glykolem z esterifikačního reaktoru, a pak smíchaly s čistým glykolem a odměřily a přivedly do nádrže se suspenzí TPA.

Polymer ze zařízení na konečnou úpravu se přepustil do spřádacího stroje. Teplota přepravní větve polymeru se udržovala na 285 °C. Částečně orientovaná příze (POY) ze 34 vláken s kruhovým průřezem s celkovým titrem 265 g/9000 m se namotávala na cívku při rychlosti 3283 metrů/min, a současně se navíjelo 8 cívek. Navinuté cívky se odstraňovaly z navíjecího stroje jednou za hodinu.

Rychlost toku polymeru ve spřádacím svazku se řídila pomocí dávkovacího čerpadla a regulovala se pro získání požadovaného titru. Rychlost toku polymeru ve spřádacím svazku

byla asi 46,4 kg/hodinu. Balastní polymer, který neprotékal spřádacím zařízením se odčerpál do kotle na odpad.

U vzorků polymeru, které se odebraly ve spřádacím zařízení před tím, než se použilo zařízení na konečnou úpravu, se v laboratoři analyzovaly vnitřní viskozita (I.V.) a koncentrace složek, jako jsou TiO_2 , P, Sb, Mn, Co. U POY cívek se analyzovala barva v kolorimetru Hunterlab D25M-9.

Výsledky jsou poskytnuty v Tabulce 4 níže. Tento příklad dokládá, že když byl v polymeru nepotažený oxid titaničitý LW-S-U, antimonový katalyzátor neztratil účinnost, zatímco titanový katalyzátor účinnost ztratil.

Polymer obsahující 1,5 % hmotnostního oxidu titaničitého LW-S-U vyžadoval 6 až 8krát více titanového katalyzátoru než polymer obsahující 0,035 % hmotnostních oxidu titaničitého LW-S-U.

Nicméně, když oxid titaničitý byl potažený oxidem hlinitým nebo oxidem křemičitým, titanový katalyzátor nebyl deaktivován oxidem titaničitým.

Tabulka 4

| | Typ TiO_2 (% hmotn.) | Fosfor (ppm P) | Tlak v zařízení pro konečnou úpravu mm Hg | I.V. | L barva | b barva |
|-------------|----------------------------------|------------------------------|--|-------|---------|---------|
| Sb (220) | LW-S-U (0,035) | H_3PO_4 (7) | 6,90 | 0,686 | 78,2 | 3,40 |
| Sb (200) | LW-S-U (0,34) | H_3PO_4 (10) | 5,36 | 0,685 | 84,1 | 0,74 |
| Sb (200) | LW-S-U (1,50) | H_3PO_4 (10) | 4,70 | 0,673 | 87,0 | 0,98 |
| Sb (200) | LW-S-U (1,50) | TEPA (20) | 5,66 | 0,665 | 87,4 | 0,79 |

| | | | | | | |
|------------|-------------------|----------|------|-------|------|------|
| Ti (10) | LW-S-U (0,035) | TPP (40) | 2,18 | 0,674 | 80,0 | 3,01 |
| Ti (10) | LW-S-U (0,035) | KTPP (5) | 4,52 | 0,679 | 80,8 | 3,82 |
| Ti (8) | LW-S-U (0,035) | HMP (20) | 2,34 | 0,683 | 80,3 | 4,49 |
| Ti (10) | LW-S-U (0,035) | HMP (24) | 4,35 | 0,676 | 81,8 | 3,31 |
| Ti (20) | LW-S-U (0,31) | HMP (20) | 2,67 | 0,675 | 86,7 | 1,96 |
| Ti (60) | LW-S-U (1,50) | Žádný | 1,87 | 0,668 | 87,3 | 2,14 |
| Ti (60) | LW-S-U (1,50) | TPP (20) | 1,67 | 0,658 | 87,4 | 1,63 |
| Ti (60) | LW-S-U (1,50) | HMP (20) | 1,89 | 0,666 | 87,5 | 1,48 |
| Ti (80) | LW-S-U (1,50) | HMP (20) | 4,93 | 0,688 | 87,2 | 2,96 |
| Ti (5) | LC-S (1,50) | HMP (20) | 4,25 | 0,686 | 86,8 | 3,82 |
| Ti (5) | R-668 (1,50) | HMP (20) | 2,80 | 0,671 | 89,4 | 3,89 |
| Ti (5)* | R-668 (1,50) | HMP (20) | 2,32 | 0,673 | 87,1 | 1,58 |

* Tónovač se přidal do posledního případu s 5 ppm polymeru pro zeslabení b barvy polymeru

Je jasné, že výše popsaná provedení jsou pouze ilustrační a že odborníka v dané oblasti techniky může napadnout množství modifikací.

Tento vynález tedy není omezen na zde popsaná provedení.

Patentové nároky

1. Způsob výroby polyesteru, kde uvedený způsob zahrnuje:

polymerování polymerační směsi zahrnující (i) karbonylovou sloučeninu nebo oligomer uvedené karbonylové sloučeniny a (ii) glykol, v přítomnosti titanového katalyzátorové prostředku, za vytvoření uvedeného polyesteru,

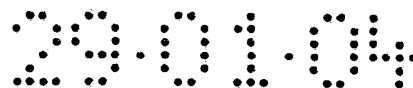
kde potažený oxid titaničitý, zahrnující oxid titaničitý a potah, se přidává před nebo během uvedené polymerace.

2. Způsob podle nároku 1, kde uvedeným oxidem titaničitým je rutil nebo anatas.

3. Způsob podle nároku 1, kde uvedený titanový katalyzátorový prostředek je v pevné formě nebo kapalně formě.

4. Způsob podle nároku 1, kde uvedený titanový katalyzátorový prostředek zahrnuje $Ti(OR)_4$; kde každé R je nezávisle vybráno ze skupiny sestávající z alkylového radikálu, cykloalkylového radikálu, alkarylového radikálu, a kombinace dvou nebo více z nich, a každé R obsahuje od 1 do 30 uhlíkových atomů na radikál.

5. Způsob podle nároku 1, kde uvedený titanový katalyzátorový prostředek zahrnuje nejméně jeden glykolát titanu nebo kyselinu titaničitou.



6. Způsob podle nároku 1, kde uvedený titanový katalyzátorový prostředek je ve formě roztoku nebo suspenze a zahrnuje nejméně jeden glykol nebo vodu.

7. Způsob podle nároku 1, kde uvedený titanový katalyzátorový prostředek dále zahrnuje kobaltový kokatalyzátor, hliníkový kokatalyzátor, antimonový kokatalyzátor, manganový kokatalyzátor, zinkový kokatalyzátor nebo kombinaci dvou nebo více z nich.

8. Způsob podle nároku 1, kde uvedený potah zahrnuje sloučeninu hliníku, sloučeninu křemíku, sloučeninu manganu, sloučeninu fosforu, sloučeninu antimonu, sloučeninu kobaltu, organickou sloučeninu nebo kombinaci dvou nebo více z nich.

9. Způsob podle nároku 8, kde uvedený potah zahrnuje polyethylenoxid, trimethylolpropan, polyvinylpyrrolidon, polyvinylalkohol nebo kombinaci dvou nebo více z nich.

10. Způsob podle nároku 8, kde uvedený potah zahrnuje nejméně jeden oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid draselný, oxid antimonitý nebo oxid manganatý.

11. Způsob podle nároku 1, kde uvedený oxid titaničitý tvoří 70 až 99,5 % hmotnostních uvedeného potaženého oxidu titaničitého.

12. Způsob podle nároku 1, kde uvedený potah tvoří 0,5 až 30 % hmotnostních uvedeného potaženého oxidu titaničitého.

13. Způsob podle nároku 1, kde uvedený potažený oxid titaničitý je ve formě suspenze.

14. Způsob podle nároku 13, kde uvedený potažený oxid titaničitý dále zahrnuje disperzní činidlo.

15. Způsob podle nároku 1, kde uvedený potažený oxid titaničitý se přidává:

před, během nebo po esterifikaci uvedené karbonylové sloučeninu nebo uvedeného oligomeru uvedené karbonylové sloučeniny;

před, během nebo po transesterifikaci uvedené karbonylové sloučeninu nebo uvedeného oligomeru uvedené karbonylové sloučeniny; nebo

před nebo během polykondenzace uvedené karbonylové sloučeninu nebo uvedeného oligomeru uvedené karbonylové sloučeniny.

16. Způsob podle nároku 1, kde:

uvedená karbonylová sloučenina zahrnuje kyselinu tereftalovou, kyselinu isoftalovou, kyselinu naftalovou, kyselinu jantarovou, kyselinu adipovou, kyselinu ftalovou, kyselinu glutarovou, kyselinu šťavelovou, dimethyladipát, dimethylftalát, dimethyltereftalát, dimethylglutarát nebo kombinaci dvou nebo více z nich;

uvedený glykol zahrnuje ethylenglykol, propylenglykol, isopropylenglykol, butylenglykol, 1-methylpropylenglykol, pentylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, polyoxyethylenglykol, polyoxypropylenglykol, polyoxybutylenglykol nebo kombinaci dvou nebo více z nich.

17. Způsob podle nároku 1, kde uvedené polymerování dále zahrnuje kontaktování fosforové sloučeniny s uvedenou polymerační směsí.

18. Způsob podle nároku 17, kde uvedená fosforová sloučenina zahrnuje kyselinu fosforečnou nebo její sůl, kyselinu fosforitou nebo její sůl, kyselinu polyfosforečnou nebo její sůl, fosfonátový ester, kyselinu pyrofosforečnou nebo její sůl, kyselinu pyrofosforitou nebo její sůl, nebo kombinaci dvou nebo více z nich.

19. Způsob podle nároku 17, kde uvedená fosforová sloučenina se kontaktuje spolu s nebo odděleně od uvedeného titanového katalyzátorového prostředku.