РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 474 592** (13) **C2**

(51) МПК
C08G 63/00 (2006.01)
C08G 63/02 (2006.01)
C08G 63/181 (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01)
C08G 63/85 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009147729/04, 14.05.2008**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.05.2008

Приоритет(ы):
(30) Конвенционный приоритет:
23.05.2007 US 11/805,292

(43) Дата публикации заявки: **27.06.2011** Бюл. № 18

(45) Опубликовано: **10.02.2013** Бюл. № **4**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 2006138406 A2, 28.12.2006. US 20070066794 A1, 22.03.2007. US 6559271 B2, 06.05.2003. WO 2007035243 A2, 29.03.2007. RU 2050376 C1, 20.12.1995. RU 2237068 C2, 27.09.2004.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки PCT на национальной фазе: **23.12.2009**

(86) Заявка PCT:
US 2008/006163 (14.05.2008)

(87) Публикация заявки PCT:
WO 2008/150350 (11.12.2008)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. А.В.Мищу, рег.№ 364

(72) Автор(ы):
ДЖЕРНИГАН Мэри Тереза (US)

(73) Патентообладатель(и):
ГРУПО ПЕТРОТЕМЕКС, С.А. ДЕ С.В. (MX)

(54) ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕСЯ ПОНИЖЕННЫМ УРОВНЕМ СОДЕРЖАНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения твердых частиц полимерного сложного полиэфира, а также к способу изготовления изделий, включающему использование указанных частиц. Способ получения твердых частиц включает следующие стадии: поликонденсацию композиции указанного сложного полиэфира в присутствии катализатора, содержащего, по меньшей мере, 5 ч./млн соединений титана; добавление дезактиватора катализатора; отверждение композиции после достижения значения характеристической вязкости, равного 0,69 дл/г, до получения твердых частиц, причем полученные частицы не содержат добавленных акцепторов альдегида; снижение количества остаточного ацетальдегида в частицах до 10 ч./млн или менее без увеличения значения характеристической вязкости более чем на 0,03 дл/г. Указанный дезактиватор катализатора

RU 2474592 C2

RU 2474592 C2

добавляют при различных условиях, описанных в формуле изобретения. Способ изготовления изделий заключается во введении в зону переработки в расплаве твердых частиц и дополнительного дезактиватора катализатора, содержащего соединение фосфора в количестве, удовлетворяющем соотношению P:Ti, меньшему чем 2,5:1; плавление частиц и изготовление изделия. Технический результат - получение твердых частиц полимерного сложного полиэфира, используемых для пищевых контейнеров и напитков без применения метода твердофазной полимеризации, и характеризующихся пониженным содержанием ацетальдегида в отсутствие органических акцепторов ацетальдегида. 2 н. и 19 з.п. ф-лы, 12 табл.

RU 2474592 C2

RU 2474592 C2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 474 592** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C08G 63/00 (2006.01)
C08G 63/02 (2006.01)
C08G 63/181 (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01)
C08G 63/85 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009147729/04, 14.05.2008**

(24) Effective date for property rights:
14.05.2008

Priority:
(30) Convention priority:
23.05.2007 US 11/805,292

(43) Application published: **27.06.2011** Bull. 18

(45) Date of publication: **10.02.2013 Bull. 4**

(85) Commencement of national phase: **23.12.2009**

(86) PCT application:
US 2008/006163 (14.05.2008)

(87) PCT publication:
WO 2008/150350 (11.12.2008)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery", pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364

(72) Inventor(s):
DZhERNIGAN Mehri Tereza (US)

(73) Proprietor(s):
GRUPO PETROTEMEKS, S.A. DE S.V. (MX)

RU 2474592 C2

RU 2474592 C2

(54) HIGH-MOLECULAR WEIGHT POLYMER ESTERS CHARACTERISED BY LOW CONTENT OF ACETALDEHYDE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of obtaining solid particles involves the following steps: polycondensation of a composition of said polyester in the presence of a catalyst containing at least 5 ppm titanium compounds; adding a catalyst deactivator; curing the composition after achieving characteristic viscosity of 0.69 dl/g until solid particles are obtained, wherein the obtained particles do not contain added aldehyde acceptors; reducing the amount of residual acetaldehyde in the particles to 10 ppm or less without increasing the value of characteristic viscosity by more than 0.03 dl/g. Said catalyst deactivator is added in different conditions which are described in the claim. The method of making articles involves feeding into a processing zone solid particles in a melt and an additional catalyst deactivator containing a phosphorus compound in an amount which satisfies the ratio P:Ti which is less than 2.5:1; melting the particles and making articles.

EFFECT: obtaining solid polyester particles which are used for food containers and beverages without using a solid phase polymerisation technique, and are characterised by low content of acetaldehyde in the absence of organic acetaldehyde acceptors.

21 cl, 12 tbl

1. Область техники

Настоящее изобретение относится к демонстрирующим высокую характеристическую вязкость полимерным сложным полиэфирам, полученным по способу поликонденсации в фазе расплава при использовании титанового катализатора, характеризующимся низким уровнем содержания свободного ацетальдегида («АА») и обнаруживающим малые степени образования ацетальдегида.

2. Уровень техники

Полиэтилентерефталат («ПЭТФ») в широких масштабах используют в областях применения упаковки, в частности в качестве контейнеров для напитков. В данных областях применения важно, чтобы ПЭТФ имел бы относительно высокую молекулярную массу, в общем случае выражаемую через внутреннюю вязкость («Ih.V.») или характеристическую вязкость («It.V.»), и содержал бы малые количества ацетальдегида (АА). Ацетальдегид имеет ощутимый привкус и может быть обнаружен вкусовыми рецепторами человека при низких уровнях содержания. В случае изготовления бутылок из преформ по способу раздувного формования неприемлемо высокие уровни содержания АА будут неблагоприятным образом оказывать влияние на вкус напитка, содержащегося в упомянутых бутылках.

Обычный способ получения ПЭТФ начинается с этерификации для преимущественно терефталевой кислоты и этиленгликоля или сложноэфирного обмена для преимущественно диметилтерефталата и этиленгликоля. Этерификацию не нужно катализировать. Обычные катализаторы сложноэфирного обмена, которые могут быть использованы раздельно или в комбинации, включают алкоксиды титана, сложные эфиры олова (II) или (IV), ацетаты или бензоаты цинка, марганца или магния и/или другие такие материалы катализаторов, которые хорошо известны специалистам в соответствующей области техники. После этого получающуюся в результате смесь подвергают поликонденсации в расплаве при повышенной температуре, например 285°C, в присутствии подходящего для использования катализатора. В качестве катализаторов поликонденсации использовали соединения Sn, Sb, Ge, Ti или других металлов.

После поликонденсации в фазе расплава, которая в общем случае приводит к достижению внутренней вязкости в диапазоне от 0,5 до 0,65, сложный полиэфир экструдируют, охлаждают и разрезают на гранулы, которые затем подвергают воздействию способа кристаллизации, где кристаллической становится, по меньшей мере, внешняя область гранул. Данная кристалличность необходима для предотвращения слипания и агломерирования при проведении последующей твердофазной полимеризации. Кристаллизацию и отжиг проводят в псевдоожиженном слое при температурах, например, 160-220°C в течение нескольких часов, как это обсуждается в документе WO 02/18472 A2 и в патентах США 4161571; 5090134; 5114570 и 5410984.

Твердофазную полимеризацию или «твердофазную реакцию» проводят в твердом состоянии для увеличения характеристической вязкости полимера. Летучие соединения, такие как ацетальдегид, при проведении операций твердофазной полимеризации удаляют в вакууме или под действием потока инертного газа (например, азота).

Твердофазной реакции свойственно преимущество, заключающееся в возможности достижения относительно высоких значений внутренней вязкости. Ей свойственно дополнительное преимущество, заключающееся в существенном уменьшении уровня содержания свободного ацетальдегида в полимере благодаря удалению свободного

ацетальдегида в результате испарения. Твердофазной реакции свойственны значительные недостатки, заключающиеся в высоком энергопотреблении и длительном времени получения. В заключение, твердофазная полимеризация приводит к развитию в гранулах градиентов молекулярной массы от оболочки к ядру, что в результате вызывает уменьшение внутренней вязкости во время формования изделий; согласно теории уменьшение значения Ih.V. обуславливается повторным установлением равновесия в расплаве.

В документе JP 4879896 описывается способ получения сложного полиэфира, по которому проводят поликонденсацию бис(β^2-гидроксиэтил)терефталата или смеси бис(β^2-гидроксиэтил)терефталата и, по меньшей мере, одного другого бифункционального соединения в присутствии катализатора на основе соединения титана для получения сложного полиэфира, характеризующегося высокой степенью полимеризации, так чтобы, по меньшей мере, 85% повторяющихся структурных звеньев сложного полиэфира представляли бы собой звенья этилентерефталата, и где сразу после завершения реакции поликонденсации к расплавленному сложному полиэфиру добавляют соединение фосфора.

Было бы желательно исключить проведение твердофазной реакции, но для этого потребовалась бы более продолжительная поликонденсация в фазе расплава, то есть более продолжительные времена пребывания при температурах, больших, чем температура плавления сложного полиэфира. При равенстве всех других параметров количество свободного АА, образовавшегося при получении в фазе расплава, и количество предшественников АА, образовавшихся при получении в фазе расплава, резко увеличиваются по мере увеличения у полимера значения It.V. (или молекулярной массы). Кроме того, по мере увеличения значения It.V. удаление свободного АА из более высоковязкого расплава становится все более затруднительным. Нарастание молекулярной массы в расплаве вплоть до недавнего времени обычно ограничивалось достаточно низкой величиной (например, значением It.V., равным приблизительно 0,65 дл/г или менее, более часто находящимся в диапазоне от 0,55 до 0,60 дл/г или менее), после чего следовало дополнительное увеличение молекулярной массы полимера в твердом состоянии.

Существует несколько причин образования свободного АА и предшественников АА; предшественники АА вносят свой вклад в дополнительное образование АА при плавлении твердых частиц сложного полиэфира во время проведения последующей переработки в расплаве, так, как во время литьевого формования преформ для бутылок. Одним источником образования свободного АА и предшественников АА во время полимеризации в фазе расплава является термическое разложение полимерных сложных полиэфиров в фазе расплава, что становится все более превалирующим при высоких температурах по мере увеличения значения It.V. у полимера. В случае неиспользования при увеличении молекулярной массы твердофазной полимеризации для получения молекулярной массы, необходимой при последующем формовании приемлемых преформ, из которых по способу раздувного формования впоследствии могут быть изготовлены бутылки, обладающие свойствами, необходимыми для заданной области применения, может потребоваться использование более продолжительного времени пребывания в фазе расплава. Данное продолжительное пребывание в фазе расплава увеличивает степень термического разложения; поэтому получение ПЭТФ исключительно в фазе расплава при приемлемом уровне содержания свободного АА и/или приемлемой степени образования АА во время последующего формования является намного более проблематичным в сопоставлении с обычно

использующимся сценарием, когда часть нарастания молекулярной массы реализуется по твердофазному способу. Наряду с более короткой стадией в фазе расплава, что позволяет получать меньше свободного АА и меньше предшественников АА, обычно использующимся способам свойственно дополнительное преимущество, заключающееся в проведении при твердофазной реакции газовой продувки, удаляющей основную часть свободного АА (в настоящем документе также описывающегося как «остаточный АА»), содержащегося на или в твердых частицах сложного полиэфира.

Еще одним источником является ненадлежащим образом стабилизированный и/или дезактивированный катализатор поликонденсации, использующийся в фазе расплава, который во время плавления твердых частиц сложного полиэфира в зоне переработки в расплаве может продолжить катализировать превращение предшественников АА, которые присутствуют в полимере вследствие термического разложения, до получения свободного АА во время проведения последующей переработки в расплаве для формования изделия. Поэтому надлежащие стабилизация и/или дезактивация катализатора поликонденсации обеспечивают уменьшение количества свободного АА, образовавшегося во время проведения переработки в расплаве для формования изделия (обеспечивают уменьшение степени образования АА) даже несмотря на возможное присутствие в расплаве предшественников АА. Хотя стабилизация и/или дезактивация катализатора действительно обеспечивают уменьшение образования свободного АА на стадиях переработки в расплаве, некоторое количество свободного АА, тем не менее, все равно образуется. Согласно теории может существовать и некатализируемый путь превращения предшественников в свободный АА, или может сохраняться пониженный уровень каталитической активности, обеспечивающий превращение некоторого количества соединений-предшественников АА в свободный АА, или имеет место кислотный катализ предшественников АА в свободный АА, или реализуется определенная комбинация из 2 или более предшествующих 3 опций; однако изобретение теорией не связывается. Кроме того, легкость, с которой могут быть дезактивированы металлы катализаторов, различается при переходе от металла к металлу. Например, катализаторы на основе металла Ti могут быть дезактивированы соединениями фосфора, например производными фосфатов.

Проблема борьбы с присутствием свободного АА и предшественников АА, образовавшихся при получении в фазе расплава, обсуждалась в документе EP 1188783 A2 - эквиваленте патента США № 6559271 B2. Как предполагается в данном патенте, количество свободного АА и предшественников АА может быть ограничено в результате выдерживания в ходе всей стадии поликонденсации температуры реакции, меньшей, чем 280°C, в результате использования малой дозировки высокоактивного титанового катализатора для ограничения времени пребывания полимера при получении в фазе расплава или в результате использования избытка акцептора АА, добавляемого при получении в фазе расплава. Для борьбы с образованием АА из предшественников АА, образовавшихся при получении в фазе расплава, в данном патенте предлагается дезактивация катализатора соединением фосфора на поздней стадии вблизи от завершения или после завершения поликонденсации, так чтобы дать катализатору возможность промотировать наращивание молекулярной массы до характеристической вязкости (It.V.), равной 0,63 дл/г или более. В заключение, количество добавленных акцептора или связующего АА должно иметься в избытке, так чтобы связывать не только остаточный или свободный АА, образовавшиеся при получении в фазе расплава, но связывать также и любое количество свободного АА,

образующегося на последующих стадиях переработки в расплаве.

Одной проблемой, связанной с подходом, заключающимся в использовании акцептора ацетальдегида, является их дороговизна вне зависимости от того, когда их добавляют. Еще одна проблема, связанная с добавлением акцепторов ацетальдегида при получении в фазе расплава, заключается в расходовании части акцептора на свободный ацетальдегид, присутствующий при получении в фазе расплава, что, таким образом, для связывания ацетальдегида, образующегося впоследствии, требует добавления избыточного количества акцептора. По мере увеличения количества акцептора ацетальдегида, добавляемого при получении в фазе расплава, возрастают также и затраты и степень желтой окраски, придаваемая полимеру акцептором, в особенности в случае использования класса акцепторов, имеющих аминогруппы, подобных низкомолекулярным полиамидам. Присутствие некоторых акцепторов ацетальдегида также может привести и к получению повышенной концентрации черных пятен в частицах сложного полиэфира или в формованной детали. Кроме того, эффективность акцептора может быть ухудшена вследствие претерпевания им воздействия двух термических предысторий в случае расплавленного сложного полиэфира, в особенности при реализации одной из термических предысторий в условиях высокого вакуума, высокой температуры и высокой вязкости (как при поликонденсации в фазе расплава), когда термостойкость некоторых типов акцептора может быть ухудшена и может быть утрачена вследствие летучести акцептора. У некоторых акцепторов по мере увеличения количества термических предысторий для расплава степень желтой окраски, придаваемая акцептором, может возрастать. Поэтому было бы желательно получать твердые частицы полимерного сложного полиэфира, характеризующегося высоким значением It.V., которые не содержали бы акцепторов ацетальдегида, добавленных в фазу расплава, и, тем не менее, характеризовались бы как низкой степенью образования АА, так и низкими уровнями содержания остаточного ацетальдегида при их подаче в зону последующей переработки в расплаве.

В патенте США 5898058 описывается использование любого одного из большого количества обычных катализаторов поликонденсации (при этом приводятся в качестве примеров и/или заявляются комбинации катализаторов на основе Sb и одного из катализаторов на основе Co, Zn, Mg, Mn или Ca), где катализаторы дезактивируют на поздней стадии. Как отмечается в данном патенте, традиционный сурьмяный катализатор поликонденсации будет начинать катализировать или промотировать разложение полимера, что приведет к образованию ацетальдегида и пожелтению полимера. Сразу после достижения реакцией поликонденсации по существу завершения дальнейшее прохождение реакции позволяет катализатору разлагать полимер и образовывать ацетальдегид и желтую окраску. В патенте описывается получение предшественников сложного полиэфира, характеризующихся значением It.V., равным приблизительно 0,64 и 0,62 дл/г или 0,60 дл/г, которое в результате проведения твердофазной полимеризации увеличивалось до значения It.V. 0,81 дл/г. Как отмечается в патенте, методики твердофазной полимеризации являются подходящими для использования при увеличении значения It.V. у сложного полиэфира до данных повышенных уровней.

В патенте США 5656716 описывается использование титановых катализаторов, характеризующихся большой площадью удельной поверхности, с последующим добавлением трифенилфосфата. В отсутствие трифенилфосфата получали продукт, демонстрирующий высокую внутреннюю вязкость, но имеющий отчетливую желтую

окраску. В присутствии трифенилфосфата получали менее окрашенные продукты, но демонстрирующие только низкую внутреннюю вязкость, что, таким образом, для данных продуктов требовало проведения твердофазной реакции, сопутствуемой всеми ее недостатками.

Было бы желательно иметь возможность получения ПЭТФ и других сложных полиэфиров, демонстрирующих внутреннюю вязкость, подходящую для использования при изготовлении контейнеров для продуктов питания и напитков без необходимости прибегать к проведению твердофазной реакции, и характеризующихся пониженным уровнем содержания ацетальдегида в отсутствие органических акцепторов АА и/или пониженными уровнями содержания ацетальдегида, образовавшегося во время проведения последующей переработки в расплаве в отсутствие органических акцепторов АА. Кроме того, было бы желательно получать ПЭТФ за более короткое время реакции благодаря использованию более активного катализатора в сопоставлении с сурьмяным при одновременных сохранении или улучшении свойств продукта в отношении АА при использовании или без использования твердофазной полимеризации.

3. Краткое изложение изобретения

В настоящий момент предлагается простой надежный способ получения полимерного сложного полиэфира, характеризующегося высоким значением It.V., в фазе расплава без добавления акцепторов АА в фазу расплава при одновременном получении частиц, подходящих для использования в качестве исходного сырья для зоны последующей переработки в расплаве в целях изготовления преформ, характеризующихся уровнем содержания ацетальдегида, приемлемым для данной области применения, и предпочтительно содержащих остаточный ацетальдегид в количестве, приемлемом для данной области применения. Также предлагается способ получения твердых полимерных сложных полиэфиров, включающий добавление к расплаву полимера, характеризующемуся значением It.V., равным, по меньшей мере, 0,69 дл/г, дезактиватора катализатора, предпочтительно фосфорсодержащего соединения; и впоследствии отверждение расплава до получения твердых частиц полимерного сложного полиэфира или формованных изделий, которые не содержат добавленных органических акцепторов ацетальдегида. В альтернативном варианте полимерный сложный полиэфир изобретения может быть отвержден, а дезактиватор катализатора может быть добавлен во время проведения последующей стадии, на которой твердый сложный полиэфир расплавляют повторно для изготовления желательного изделия (например, изготовленной по способу литьевого формования преформы для бутылки или экструдированного листа).

Вследствие высокой активности титана при катализе получения композиций на основе ПЭТФ в сопоставлении с получением аналогичных композиций на основе ПЭТФ при катализе сурьмой для достижения того же самого значения It.V. требуются пониженные температуры поликонденсации и/или укороченное время пребывания. Благодаря более мягким условиям проведения полимеризации и дезактивации катализатора получаемые при катализе титаном композиции на основе ПЭТФ настоящего изобретения получают характеризующимися на 80 процентов меньшим уровнем содержания свободного АА и на 52 процента меньшей степенью образования АА в сопоставлении с тем, что имеет место для ПЭТФ, получаемого при катализе сурьмой.

Изобретение дополнительно включает способ десорбирования свободного АА, где частицы получаемого при катализе титаном полимерного сложного полиэфира,

характеризующиеся пониженными уровнями содержания свободного АА, вводят в емкость при температуре в диапазоне от 130°C до 195°C для получения в емкости слоя частиц при перепускании газа, по меньшей мере, через часть слоя частиц и отборе из емкости конечных частиц, содержащих дополнительно пониженное количество свободного АА. Данный способ десорбирования АА предназначен для удаления свободного АА и не оказывает влияния на предшественников АА, которые приводят к образованию АА во время проведения последующей переработки в расплаве до получения готовых изделий, таких как изготовленные по способу литьевого формования преформы для бутылок или экструдированные пленки. Однако использование титана для катализа прохождения поликонденсации с последующим добавлением на поздней стадии дезактиватора катализатора приводит к получению композиции на основе ПЭТФ, характеризующейся приблизительно на 50 процентов меньшими степенями образования АА в сопоставлении с тем, что имеет место для ПЭТФ, получаемого при катализе сурьмой при подобных времени пребывания или скорости в завершающем аппарате, что, таким образом, сводит к минимуму превращение предшественников АА в свободный АА во время проведения последующей переработки в расплаве.

Также предлагается способ получения твердых частиц полимерного сложного полиэфира, включающий:

a) поликонденсацию композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира в присутствии композиции катализатора поликонденсации, содержащей соединения титана;

b) добавление к композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира соединения дезактиватора катализатора, предпочтительно фосфорсодержащего соединения;

c) после достижения значения It.V., равного 0,69 дл/г или более, отверждение композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира до получения твердых частиц полимерного сложного полиэфира, которые не содержат добавленных органических акцепторов альдегида;

d) уменьшение количества остаточного ацетальдегида в твердых частицах до уровня, равного 10 ч./млн или менее, в твердом состоянии без увеличения значения It.V. у частиц более чем на 0,03 дл/г;

где соединение дезактиватора катализатора к композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира на стадии b) добавляют в одной или нескольких следующих позициях:

(i) в завершающий реактор поликонденсации для расплавленного полимерного сложного полиэфира, в промежутке между упомянутым завершающим реактором и до режущего устройства для резки композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира на упомянутые твердые частицы; или

(ii) после увеличения значения It.V. у композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира, по меньшей мере, до 0,5 дл/г; или

(iii) по меньшей мере, при частичном стравливании вакуума, приложенного к расплаву расплавленного полимерного сложного полиэфира, в случае использования такового; или

(iv) по истечении, по меньшей мере, 75% времени поликонденсации; или

(v) при достижении величины в пределах ±0,10 дл/г от значения It.V., полученного при отверждении; или

(vi) в течение 30 минут до отверждения расплава.

Также предлагается способ изготовления изделий, включающий:

(a) введение твердых частиц полимерного сложного полиэфира, характеризующихся:

(i) значением It.V., равным, по меньшей мере, 0,72 дл/г, для получения в результате полимеризации в фазе расплава,

(ii) степенью кристалличности, равной, по меньшей мере, 20% или, по меньшей мере, 30%,

(iii) уровнем содержания остаточного ацетальдегида, равным 10 ч./млн или менее или 5 ч./млн или менее,

(iv) содержанием остатков композиции катализатора поликонденсации, содержащей соединения титана, предпочтительно в количестве в диапазоне от 3 до 35 ч./млн,

(v) степенью образования AA, меньшей, чем приблизительно 20 ч./млн, и

(vi) отсутствием добавленных органических акцепторов ацетальдегида,

в зону переработки в расплаве и плавление частиц для получения композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира; и

(b) изготовление из композиции расплавленного полимера изделия, включающего лист, прядь, волокно или формованную деталь.

Изобретению свойственно преимущество, заключающееся в получении полимеров, характеризующихся высоким значением It.V., в фазе расплава без необходимости прибегать к добавлению в фазу расплава органических акцепторов ацетальдегида, которые дорого стоят и вносят свой вклад в образование окрашивающих веществ и/или черных пятен. Вместо борьбы с образованием ацетальдегида при получении в фазе расплава в результате добавления акцептора ацетальдегида или уменьшения значения It.V. до низкого уровня твердые частицы полимерного сложного полиэфира при получении в фазе расплава получают характеризующимися низкой степенью образования ацетальдегида при одновременном уменьшении в твердых частицах уровня содержания свободного AA, образовавшегося при получении в фазе расплава, без увеличения молекулярной массы, так чтобы значение It.V. возросло бы более чем на 0,03 дл/г. Предпочтительный способ обеспечивает получение твердых частиц, характеризующихся высоким значением It.V., для получения в фазе расплава в отсутствие акцепторов ацетальдегида, которые являются подходящими для использования в качестве исходного сырья для зоны последующей переработки в расплаве в целях изготовления преформ или других изделий, а более предпочтительно для таких твердых частиц полимерного сложного полиэфира, характеризующихся значением It.V., равным, по меньшей мере, 0,69 дл/г, не проводили твердофазной полимеризации на момент упаковывания в транспортные контейнеры или до их введения в оборудование для последующей переработки в расплаве в целях изготовления изделий, таких как лотки и преформы для бутылок.

В еще одном аспекте другие достигаемые преимущества используют надежный и простой способ, который делает возможной гибкость, позволяющую избежать проведения твердофазной полимеризации, так что соединение фосфора можно добавлять на поздней стадии для промотирования стабилизации и/или дезактивации катализатора, не беспокоясь о влиянии на скорости полимеризации в фазе расплава, а также делает возможным использование титансодержащих катализаторов, которые могут обеспечить получение полимерных композиций, подходящих для изготовления изделий, характеризующихся меньшим уровнем содержания частиц катализатора и, таким образом, повышенной прозрачностью и пониженными скоростями кристаллизации из расплава, при хорошей светлоте (высокое значение цвета L*) и

приемлемой желтизне (низкое значение цвета b*).

4. Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение может быть легче понято при обращении к следующему далее подробному описанию изобретения.

Необходимо отметить также и то, что в соответствии с использованием в описании изобретения и прилагаемой формуле изобретения формы единственного числа включают соответствия во множественном числе, если только контекст однозначно не будет диктовать другого. Например, ссылка на переработку или получение «полимера», «преформы», «изделия», «контейнера» или «бутылки» подразумевает включение переработки или получения нескольких полимеров, преформ, изделий, контейнеров или бутылок. Ссылки на композицию, содержащую «один» ингредиент или «один» полимер подразумевают включение в дополнение к одному названному и других ингредиентов или других полимеров соответственно.

Под «включением» или «содержанием» или «получением при использовании» подразумевается необходимость присутствия в композиции или изделии или способе, по меньшей мере, названных соединения, элемента, частицы или стадии способа и тому подобного, но не исключается присутствие и других соединений, катализаторов, материалов, частиц, стадий способа и тому подобного даже в случае наличия у других таких соединений, материалов, частиц, стадий способа и тому подобного той же самой функции, что и названная, если только в формуле изобретения это не будет однозначно исключаться.

Также необходимо понимать то, что упоминание одной или нескольких стадий способа не исключает наличия дополнительных стадий способа до или после объединенных упомянутых стадий или промежуточных стадий способа между теми стадиями, которые были однозначно указаны. Кроме того, буквенные обозначения технологических стадий представляют собой удобное средство идентификации дискретных операций или стадий, и, если только не будет указано другого, то упомянутые технологические стадии могут быть скомпонованы в любой последовательности.

Приведение диапазона включает все целые значения и их дроби в пределах данного диапазона. Приведение температуры или температурного диапазона в способе или для реакционной смеси или для расплава или в приложении к расплаву или для полимера или в приложении к полимеру во всех случаях обозначает то, что ограничение будет удовлетворено, если либо приложенная температура, либо фактическая температура расплава или полимера, либо обе данные температуры будут равны указанной температуре или попадут в указанный диапазон.

Под «способом получения только в фазе расплава» или «полимером, полученным только в фазе расплава» подразумевают поликонденсацию для полимерного сложного полиэфира до достижения значения It.V., равного 0,69 дл/г или более, без претерпевания полимером увеличения своего значения It.V. более чем на 0,03 дл/г, в твердом состоянии перед транспортированием полимера в транспортном контейнере (грузовике, корабле, коробке со съемными дном и крышкой, железнодорожном вагоне и тому подобном) от производителя полимера к потребителю, преобразующему полимер в изделие, или до плавления полимера в целях изготовления конечного продукта.

Изобретение относится к способу получения твердых частиц полимерного сложного полиэфира, включающему:

а) поликонденсацию для композиции расплавленного полимерного сложного

полиэфира в присутствии композиции катализатора поликонденсации, содержащей соединения титана;

b) добавление к композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира соединения дезактиватора катализатора, например, фосфорсодержащего соединения;

c) после достижения значения It.V., равного 0,69 дл/г или более, отверждение композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира до получения твердых частиц полимерного сложного полиэфира, которые не содержат добавленных акцепторов альдегида; и

d) уменьшение количества остаточного ацетальдегида в твердых частицах до уровня, равного 10 ч./млн или менее, в твердом состоянии без увеличения значения It.V. у частиц более чем на 0,03 дл/г;

где соединение дезактиватора катализатора к композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира на стадии b) добавляют в одной или нескольких следующих позициях:

(i) в завершающий реактор поликонденсации для расплавленного полимерного сложного полиэфира или в промежутке между упомянутым завершающим реактором и до режущего устройства для резки композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира на упомянутые твердые частицы; или

(ii) после увеличения значения It.V. у композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира, по меньшей мере, до 0,5 дл/г или, по меньшей мере, до 0,6 дл/г или, по меньшей мере, до 0,68 дл/г или, по меньшей мере, до 0,72 дл/г или, по меньшей мере, до 0,76 дл/г или, по меньшей мере, до 0,80 дл/г; или

(iii) по меньшей мере, при частичном стравливании вакуума, приложенного к расплаву расплавленного полимерного сложного полиэфира, в случае использования такового; или

(iv) по истечении, по меньшей мере, 75% времени поликонденсации или, по меньшей мере, 80% или, по меньшей мере, 90% или даже, по меньшей мере, 95%, времени поликонденсации. Время поликонденсации представляет собой совокупное время от инициирования поликонденсации до момента времени прекращения поликонденсации или получения желательного значения It.V. В целях измерения времени конечное значение It.V. получают при покидании расплавом полимера завершающего реактора и стравливании вакуума даже несмотря на понимание того, что между завершающим реактором и режущим устройством могут иметь место очень незначительные увеличение или уменьшение значения It.V., или

(v) при достижении величины в пределах ±0,1 дл/г или в пределах 0,05 дл/г или в пределах 0,03 дл/г или в пределах 0,015 дл/г от значения It.V., полученного при отверждении; или

(vi) в течение 30 минут или в течение 20 минут или в течение 10 минут или в течение 5 минут или в течение 3 минут до отверждения расплава.

«Полимерный сложный полиэфир» данного изобретения представляет собой любой термопластичный полимерный сложный полиэфир. Термопластичные полимерные сложные полиэфиры изобретения можно отличать от жидкокристаллических полимеров и термоотверждающихся полимеров по тому, что термопластичные полимеры не обладают какой-либо ощутимой упорядоченной структурой при нахождении в жидкой фазе (расплава), они могут быть повторно расплавлены и перепрофилированы для получения формованного изделия, и жидкокристаллические полимеры и термоотверждающиеся полимеры являются неподходящими для использования в предполагаемых областях применения, таких как упаковывание или

вытяжка в форме для изготовления контейнера.

Полимерный сложный полиэфир в желательном случае представляет собой статистический полимер, такой что мономерные звенья в полимерной цепи скомпонованы не блочным образом, а скомпонованы статистически.

Полимерный сложный полиэфир в желательном случае содержит в полимерной цепи алкилентерефталатные или алкиленнафталатные повторяющиеся звенья. Более конкретные примеры данных повторяющихся звеньев включают этилентерефталат, этиленнафталат и триметилентерефталат. В одном аспекте имеют место полимерные сложные полиэфиры, которые содержат:

(i) дикарбокислотный компонент, содержащий, по меньшей мере, 60% (моль.) остатков терефталевой кислоты, производных терефталевой кислоты, нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты, производных нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты или их смесей, и

(ii) диольный компонент, содержащий, по меньшей мере, 60% (моль.) остатков этиленгликоля или пропандиола,

при расчете на 100 мольных процентов остатков дикарбокислотного компонента и 100 мольных процентов остатков диольного компонента в полимерном сложном полиэфире.

Обычно сложные полиэфиры, такие как полиэтилентерефталат, получают в результате проведения реакции между диолом, таким как этиленгликоль, и дикарбоновой кислотой в виде свободной кислоты или ее C_1-C_4 диалкилового сложного эфира для получения мономерного и/или олигомерных сложных эфиров, которые после этого подвергают поликонденсации для получения сложного полиэфира. Во время реализации способа в реакцию может быть введено более чем одно соединение, имеющее дикарбокислотную группу (группы), или его производное (производные). «Дикарбокислотный компонент» составляют все соединения, которые поступают в способ имеющими дикарбокислотную группу (группы), или их производное (производные), которые становятся частью упомянутого продукта на основе сложного полиэфира. % (моль.) всех соединений, имеющих дикарбокислотную группу (группы), или их производного (производных), которые присутствуют в продукте, в сумме составляет 100. «Остатки» соединения (соединений), имеющего дикарбокислотные группы, или его (их) производных, которые присутствуют в упомянутом продукте на основе сложного полиэфира, обозначают часть упомянутого соединения (соединений), которая остается в упомянутом продукте на основе сложного полиэфира после конденсации упомянутого соединения (соединений) и соединения (соединений), имеющего диольные группы, и последующей поликонденсации для получения цепей полимерного сложного полиэфира различной длины.

Частью продукта (продуктов) на основе полимерного сложного полиэфира может становиться более чем одно соединение, имеющее диольные группы, или его производные. Диольный компонент составляют все соединения, которые поступают в способ имеющими гидроксильные группы, или их производные, которые становятся частью упомянутого продукта (продуктов) на основе сложного полиэфира. % (моль.) всех соединений, имеющих диольные группы, или их производных, которые становятся частью упомянутого продукта (продуктов) на основе сложного полиэфира, в сумме составляет 100. «Остатки» диолфункционального соединения (соединений) или его (их) производных, которые становятся частью упомянутого продукта на основе сложного полиэфира, обозначают часть упомянутого соединения

(соединений), которая остается в упомянутом продукте на основе сложного полиэфира после конденсации упомянутого соединения (соединений) и соединения (соединений), имеющего дикарбокислотную группу (группы), или ее (их) производного (производных) и последующей поликонденсации для получения цепей полимерного сложного полиэфира различной длины.

% (моль.) диольных остатков и дикарбокислотных остатков в продукте (продуктах) могут быть определены по методу протонного ЯМР. Система растворителей, подходящая для использования при протонном ЯМР, представляет собой 70% дейтерированного хлороформа и 30% дейтерированной трифторуксусной кислоты при расчете на объем.

В одном аспекте полимерный сложный полиэфир содержит:

(a) дикарбокислотный компонент, содержащий, например, по меньшей мере, 80% (моль.), по меньшей мере, 90% (моль.) или, по меньшей мере, 92% (моль.) или, по меньшей мере, 96% (моль.), остатков терефталевой кислоты, производных терефталевой кислоты, нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты, производных нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты или их смесей, и

(b) диольный компонент, содержащий, например, по меньшей мере, 80% (моль.), по меньшей мере, 90% (моль.) или, по меньшей мере, 92% (моль.) или, по меньшей мере, 96% (моль.), остатков этиленгликоля,

при расчете на 100 мольных процентов остатков дикарбокислотного компонента и 100 мольных процентов остатков диольного компонента в полимерном сложном полиэфире.

Реакция между дикарбокислотным компонентом и диольным компонентом во время получения полимерного сложного полиэфира не ограничивается указанными мольными процентными долями вследствие возможности использования при желании большого избытка диольного компонента (например, порядка вплоть до 200% (моль.) в сопоставлении со 100% (моль.) использующегося дикарбокислотного компонента). Однако полимерный сложный полиэфир, полученный по данной реакции, может содержать и указанные количества остатков ароматической дикарбоновой кислоты и остатков диола.

Производные терефталевой кислоты и нафталиндикарбоновой кислоты могут включать, например, C_1-C_4 диалкилтерефталаты и C_1-C_4 диалкилнафталаты, такие как диметилтерефталат и диметилнафталат.

Полимерные сложные полиэфиры изобретения могут быть модифицированы в результате добавления сомономера (сомономеров) в процесс полимеризации в фазе расплава. Сомономеры могут присутствовать в количестве, например, доходящем вплоть до приблизительно 40% (моль.), или вплоть до приблизительно 20% (моль.), или вплоть до приблизительно 10% (моль.), или вплоть до приблизительно 8% (моль.), или вплоть до приблизительно 5% (моль.), или равном, по меньшей мере, 2% (моль.), или, по меньшей мере, 4% (моль.), или, по меньшей мере, 5% (моль.), или, по меньшей мере, 7% (моль.), или, по меньшей мере, 8% (моль.), или, по меньшей мере, 10% (моль.), или, по меньшей мере, 15% (моль.) при расчете на 100 мольных процентов их соответствующего компонента - карбокислотного или гидроксильного - в полимере. Количество сомономера, добавленного или присутствующего в полимерном сложном полиэфире, получают при расчете на количество сомономера, добавленного к полимерному сложному полиэфиру, за исключением модифицирования, получающегося в результате введения побочных продуктов, полученных по способу полимеризации в фазе расплава.

В дополнение к дикарбокислотному компоненту в виде терефталевой кислоты, производных терефталевой кислоты, нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты, производных нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты или их смесей дикарбокислотный компонент (компоненты) настоящего сложного полиэфира может включать одно или несколько дополнительных модифицирующих карбокислотных соединений или сомономеров. Такие дополнительные модифицирующие карбокислотные соединения включают монокарбокислотные соединения, дикарбокислотные соединения и соединения, содержащие большее количество карбокислотных групп. Примеры включают ароматические дикарбоновые кислоты, предпочтительно содержащие от 8 до 14 атомов углерода, алифатические дикарбоновые кислоты, предпочтительно содержащие от 4 до 12 атомов углерода, или циклоалифатические дикарбоновые кислоты, предпочтительно содержащие от 8 до 12 атомов углерода. Более конкретные примеры модифицирующих дикарбоновых кислот включают один или несколько представителей, выбираемых из: фталевой кислоты, изофталевой кислоты, нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты, циклогексан-1,4-дикарбоновой кислоты, циклогександиуксусной кислоты, дифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты, янтарной кислоты, глутаровой кислоты, адипиновой кислоты, азелаиновой кислоты, себациновой кислоты и тому подобного, при этом изофталевая кислота, нафталин-2,6-дикарбоновая кислота и циклогексан-1,4-дикарбоновая кислота являются наиболее предпочтительными. Необходимо понимать то, что в термин «дикарбоновая кислота» для данных дикарбоновых кислот включается использование соответствующих ангидридов кислот, сложных эфиров и хлорангидридов кислот. Модифицирование полимерного сложного полиэфира также может быть проведено при использовании совместно с монокарбокислотными агентами обрыва цепи разветвителей в виде трикарбокислотных соединений и соединений, содержащих большее количество карбокислотных групп.

В дополнение к диольному компоненту, включающему этиленгликоль, диольный компонент настоящего сложного полиэфира может включать в качестве сомономеров дополнительные модифицирующие моноолы, диолы или соединения, содержащие большее количество гидроксильных групп. Примеры модифицирующих гидроксильных соединений включают циклоалифатические диолы, предпочтительно содержащие от 6 до 20 атомов углерода, и/или алифатические диолы, предпочтительно содержащие от 3 до 20 атомов углерода. Более конкретные примеры таких диолов включают один или несколько представителей, выбираемых из: диэтиленгликоля; триэтиленгликоля; 1,4-циклогександиметанола; пропан-1,3-диола; бутан-1,4-диола; пентан-1,5-диола; гексан-1,6-диола; 3-метилпентандиола-(2,4); 2-метилпентандиола-(1,4); 2,2,4-триметилпентандиола-(1,3); 2,5-этилгександиола-(1,3); 2,2-диэтилпропандиола-(1,3); гександиола-(1,3); 1,4-ди(гидроксиэтокси)бензола; 2,2-бис(4-гидроксициклогексил)пропана; 2,4-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметилциклобутана; 2,2-бис(3-гидроксиэтоксифенил)пропана; и 2,2-бис(4-гидроксипропоксифенил)пропана.

В еще одном аспекте полимерный сложный полиэфир может содержать такие сомономеры, как изофталевая кислота, нафталиндикарбоновая кислота, 1,4-циклогександиметанол и диэтиленгликоль.

Полимерные сложные полиэфиры настоящего изобретения могут быть перемешаны с одним или несколькими другими термопластичными полимерами, такими как поликарбонат (PK, ПК) и полиамиды, до получения смеси сложного полиэфира. В одном аспекте смесь сложного полиэфира в основном содержит полимерные сложные полиэфиры изобретения, например, в количестве, равном, по

меньшей мере, 80% (масс.), или, по меньшей мере, 95% (масс.), или 100% (масс.), при расчете на массу всех термопластичных полимеров (за исключением наполнителей, неорганических соединений или частиц, волокон, модификаторов ударопрочности или других полимеров, которые могут образовывать дискретную фазу). В еще одном аспекте смеси сложных полиэфиров не содержат каких-либо наполнителей, волокон или модификаторов ударопрочности или других полимеров, которые образуют дискретную фазу.

В еще одном аспекте полимерные сложные полиэфиры настоящего изобретения могут быть перемешаны с полимерным сложным полиэфиром, отправленным на переработку для вторичного использования после применения продукта, (PCR) в количестве, например, меньшем чем приблизительно 60% (масс.), или меньшем чем 40% (масс.), или меньшем чем 20% (масс.), или меньшем чем 10% (масс.), или меньшем чем 5% (масс.), при расчете на совокупную массу всего сложного полиэфира в смеси, или же PCR может отсутствовать. В еще одном аспекте смесь содержит PCR, например, присутствующий в количестве, большем чем ноль, и доходящем вплоть до 60% (масс.), или вплоть до 40% (масс.), или вплоть до 20% (масс.), или вплоть до 10% (масс.), при расчете на совокупную массу смеси.

Способы получения сложного полиэфира в фазе расплава, использующиеся для получения полимерных сложных полиэфиров настоящего изобретения, включают прямую конденсацию дикарбоновой кислоты и диола, необязательно в присутствии катализаторов этерификации, в зоне этерификации, с последующей поликонденсацией в зоне форполимера и завершающей зоне в присутствии композиции катализатора поликонденсации, содержащей соединения титана; или сложноэфирный обмен обычно в присутствии катализатора переэтерификации в зоне сложноэфирного обмена с последующими форполимеризацией и завершением в присутствии композиции катализатора поликонденсации, содержащей соединения титана.

Реакция в фазе расплава протекает в периодическом, полупериодическом или непрерывном режимах. Предпочтительно способ изобретения является непрерывным. В способе изобретения полимерные сложные полиэфиры получают по реакции в фазе расплава, включающей получение расплава полимерного сложного полиэфира в присутствии соединения титана.

Реагенты, являющиеся предшественниками сложного полиэфира, подают в емкость реакции этерификации, где проводят первый этап способа в фазе расплава. Процесс этерификации протекает в результате прохождения прямой этерификации или реакций сложноэфирного обмена, также известных под наименованием переэтерификации. На втором этапе способа получения в фазе расплава смесь олигомеров, полученную во время проведения этерификации, подвергают поликонденсации для получения расплава полимерного сложного полиэфира. В способе получения в фазе расплава молекулярная масса расплава продолжает увеличиваться до достижения желательного значения It.V.

В порядке дополнительного иллюстрирования можно сказать то, что в реактор этерификации, функционирующий при температуре в диапазоне приблизительно от 200°C до 300°C и при давлении в диапазоне от приблизительно 1 фунт/дюйм^2 (изб.) (6,89 кПа (изб.)) вплоть до приблизительно 70 фунт/дюйм^2 (изб.) (483 кПа (изб.)), непрерывно подают смесь одной или нескольких дикарбоновых кислот, предпочтительно ароматических дикарбоновых кислот, или их производных, образующих сложный эфир, и одного или нескольких диолов. Время пребывания реагентов обычно находится в диапазоне приблизительно от одного до пяти часов.

Обычно дикарбоновую кислоту (кислоты) подвергают прямой этерификации под действием диола (диолов) при повышенном давлении и при температуре в диапазоне от приблизительно 240°C до приблизительно 285°C.

Реакция этерификация продолжается вплоть до достижения степени превращения кислотной или сложноэфирной группы, равной, например, по меньшей мере, 70%, но более часто вплоть до достижения степени превращения кислотной или сложноэфирной группы, равной, по меньшей мере, 85%, что обеспечивает получение желательной смеси олигомеров (или иначе также называемой «мономером БГЭТ»). Реакция получения смеси олигомеров обычно является некатализируемой в способах прямой этерификации и катализируемой в способах сложноэфирного обмена. В зону этерификации совместно с материалами исходного сырья необязательно может быть добавлен титансодержащий катализатор; однако активность катализатора поликонденсации может быть меньшей в зависимости от типа использующегося титанового катализатора. Типичные катализаторы сложноэфирного обмена, которые могут быть дополнительно использованы в реакции сложноэфирного обмена между диалкилтерефталатом и диолом, могут представлять собой, например, алкоксиды титана, сложные эфиры олова (II) или (IV), соединения цинка, такие как ацетат цинка, или соединения марганца, такие как ацетаты или бензоаты марганца, и/или другие такие соединения катализаторов, каждое из которых используется индивидуально или в комбинации друг с другом. Подходящими для использования являются любые другие материалы катализаторов, хорошо известные специалистам в соответствующей области техники. В одном аспекте реакция сложноэфирного обмена протекает в присутствии соединений титана.

Смесь олигомеров, получающаяся в результате в зоне этерификации (которая включает способы прямой этерификации и сложноэфирного обмена), содержит бис(2-гидроксиэтил)терефталат (также называемый «мономером БГЭТ»), низкомолекулярные олигомеры, ДЭГ и следовые количества побочного продукта конденсации (например, воды или метанола), не удаленного в зоне этерификации, совместно со следовыми количествами других примесей, обусловленных присутствием материалов исходного сырья и/или, возможно, образовавшихся по катализированным побочным реакциям, и другие необязательно добавляемые соединения, такие как тонеры и стабилизаторы. Относительные количества мономера БГЭТ и олигомерных веществ будут варьироваться в зависимости от того, будет ли способ представлять собой способ прямой этерификации, в случае чего количество олигомерных веществ будет значительным, и они даже будут присутствовать в качестве основных веществ, или способ сложноэфирного обмена, в случае чего в сопоставлении с олигомерными веществами будет преобладать относительное количество мономера БГЭТ. Для смещения равновесия в направлении желательных продуктов по мере прохождения реакции этерификации побочный продукт конденсации удаляют. Зона этерификации обычно обеспечивает непрерывное получение мономера БГЭТ и олигомерных веществ, в случае образования последних, в последовательности из одного или нескольких реакторов. В альтернативном варианте мономер БГЭТ и олигомерные вещества в смеси олигомеров могут быть получены в одном или нескольких реакторах периодического действия. Однако необходимо понимать то, что в способе получения ПЭН реакционная смесь будет содержать мономерное вещество бис(2-гидроксиэтил)-2,6-нафталат и его соответствующие олигомеры. На данном этапе значение It.V. обычно является не поддающимся измерению или меньшим чем 0,1. Средняя степень полимеризации для расплавленной смеси олигомеров обычно

является меньшей чем 15, а зачастую меньшей чем 7,0.

Сразу после достижения смесью олигомеров желательной процентной степени превращения кислотных или сложноэфирных групп смесь транспортируют из зоны или реакторов этерификации в зону поликонденсации. В общем случае начало реакции поликонденсации отмечают либо более высокая фактическая рабочая температура в сопоставлении с рабочей температурой в зоне этерификации, либо значительное уменьшение давления в сопоставлении с давлением в зоне этерификации, либо обе ситуации. В некоторых случаях реакцию поликонденсации отмечают более высокие фактические рабочие температуры и более низкие (обычно субатмосферные) давления в сопоставлении с фактическими рабочими температурой и давлением в зоне этерификации. Типичные реакции поликонденсации протекают при температурах в диапазоне от приблизительно 260°C до 300°C и при субатмосферном давлении в диапазоне приблизительно от 350 мм ртутного столба до 0,2 мм ртутного столба. Время пребывания реагентов обычно находится в диапазоне от приблизительно 2 до приблизительно 6 часов. При реакции поликонденсации в результате конденсации олигомерных сложноэфирных соединений и в ходе наращивания молекулярной массы выделяется значительное количество гликолей.

Зона поликонденсации обычно состоит из зоны форполимера и завершающей зоны, хотя наличие разделенных зон в зоне поликонденсации и не является необходимым. Реакции поликонденсации инициируют и продолжают в фазе расплава в зоне форполимеризации и завершают в фазе расплава в завершающей зоне, после чего расплав отверждают для изготовления продукта на основе полученного в фазе расплава полимерного сложного полиэфира, в общем случае в форме крошки, гранул или в любой другой форме.

Каждая зона может включать последовательность из одной или нескольких различных реакционных емкостей, функционирующих в различных условиях, или же зоны могут быть объединены в одной реакционной емкости при использовании одного или нескольких субэтапов, реализуемых в одном реакторе в различных условиях. То есть этап форполимера может включать использование одного или нескольких реакторов, функционирующих в непрерывном режиме, одного или нескольких реакторов периодического действия или даже одной или нескольких стадий или одного или нескольких субэтапов, реализуемых в одной емкости реактора. Ограничений на время пребывания расплава в завершающей зоне в сопоставлении со временем пребывания расплава в зоне форполимеризации не накладывают. Например, в некоторых конструкциях реакторов зона форполимеризации представляет собой первую половину поликонденсации с точки зрения времени реакции, в то время как завершающая зона представляет собой вторую половину поликонденсации. Другие конструкции реакторов могут задавать соотношение между временами пребывания в завершающей зоне и зоне форполимеризации равным приблизительно 1,5:1 или более. Обычное различие между зоной форполимеризации и завершающей зоной во многих конструкциях заключается в том, что последняя зона зачастую функционирует при более высокой температуре и/или более низком давлении в сопоставлении с рабочими условиями в зоне форполимеризации. В общем случае каждая из зон, выбираемых из зоны форполимеризации и завершающей зоны, включает одну реакционную емкость или последовательность из более чем одной реакционной емкости, и реакторы форполимеризации и завершающие реакторы устанавливают в последовательности в виде части непрерывного способа получения полимерного сложного полиэфира.

В зоне форполимеризации, также называемой в промышленности

низкомолекулярным полимеризатором, низкомолекулярные мономеры и олигомеры БГЭТ в смеси олигомеров полимеризуют по механизму поликонденсации до получения полиэтилентерефталатного сложного полиэфира (или сложного полиэфира ПЭН) в присутствии титансодержащего катализатора. Композиция катализатора, содержащая соединения Ti, может быть добавлена в зоны этерификации или поликонденсации, так как непосредственно перед инициированием поликонденсации, во время поликонденсации, или в зону этерификации перед инициированием этерификации или сложноэфирного обмена или во время или после завершения этерификации или реакции сложноэфирного обмена. В случае добавления титансодержащего катализатора в зону этерификации его обычно перемешивают с диолом (диолами) и подают в реактор (реакторы) этерификации и/или в резервуар для пасты, содержащий пасту из терефталевой кислоты и гликоля, которую подают в первый реактор этерификации. Специалисты в соответствующей области техники должны понимать то, что в обычном способе на основе ДМТ материал другого катализатора и позиции добавления материала катализатора и других ингредиентов, таких как соединения фосфора, отличаются от того, что имеет место для типичного способа прямой этерификации.

У некоторых соединений титана каталитическая активность при поликонденсации является большей при добавлении соединения титана после этерификации. В одном аспекте соединение (соединения) титана может быть добавлено после этерификации и до инициирования или при инициировании поликонденсации или во время поликонденсации. В еще одном аспекте соединение (соединения) титана может быть добавлено в промежутке между этерификацией и поликонденсацией или на ранней стадии поликонденсации, так как на стадии форполимеризации (первом этапе поликонденсации), для катализа прохождения реакции между мономерами и между низкомолекулярными олигомерами и между теми и другими для наращивания молекулярной массы и отделения диола (диолов) в качестве побочного продукта. В случае соединения титана, демонстрирующего меньшую каталитическую активность после своего присутствия во время этерификации, его предпочтительно будут добавлять в способ прямой этерификации при достижении процентной степенью превращения кислотных концевых групп, по меньшей мере, 75%, более предпочтительно при достижении %-ной степенью превращения кислотных концевых групп, по меньшей мере, 85%, а наиболее предпочтительно при достижении %-ной степенью превращения кислотных концевых групп при этерификации, по меньшей мере, 93%.

В еще одном аспекте соединение титана добавляют к смеси олигомеров при завершении или после завершения этерификации или к расплаву сложного полиэфира, например, не позднее, чем значение It.V. у расплава достигнет приблизительно 0,3 дл/г, или не позднее, чем значение It.V. у расплава достигнет приблизительно 0,2 дл/г, или не позднее, чем значение It.V. у расплава достигнет приблизительно 0,1 дл/г, или к смеси олигомеров, покидающей зону этерификации, или до начала или при начале поликонденсации.

В зону форполимеризации также могут быть добавлены и другие соединения, такие как соединение кобальта и окрашивающие вещества. Однако данные соединения могут быть добавлены в завершающую зону вместо добавления в зону форполимеризации и зону этерификации или в дополнение к нему.

Предпочтительно титановый катализатор в отсутствие соединений фосфора обеспечивает получение, по меньшей мере, той же самой скорости поликонденсации,

что и достигаемая при использовании триацетата сурьмы или триоксида сурьмы в обычных количествах и при той же самой температуре, а более предпочтительно в отсутствие соединений фосфора обеспечивает получение значительно большей скорости поликонденсации, например скорости, в 10-50 раз большей, чем в случае триацетата сурьмы или триоксида сурьмы, при расчете отчасти на массу каталитического элемента, отнесенную к массе полимера. Сложный полиэфир, демонстрирующий подходящую для использования внутреннюю вязкость, может быть получен в подобных условиях за более короткое время в сопоставлении с поликонденсацией, катализируемой сурьмой, при одновременном использовании также и намного меньшего количества катализатора. В альтернативном варианте титановый катализатор в отсутствие соединений фосфора предпочтительно обеспечивает получение, по меньшей мере, той же самой скорости поликонденсации при меньших температурах, что и достигаемая при использовании триацетата сурьмы или триоксида сурьмы в обычно использующихся количествах и при более высоких температурах. Сложный полиэфир, демонстрирующий подходящую для использования внутреннюю вязкость, может быть получен в более мягких условиях за подобное время в сопоставлении с поликонденсацией, катализируемой сурьмой в более жестких условиях, при одновременном использовании также и намного меньшего количества катализатора.

Титановые катализаторы в общем случае включают соединения титана (IV), такие как алкоксиды, гликоляты, ацетаты, оксалаты и тому подобное. В особенности подходящими для использования являются алкоксиды и смешанные гликоляты-алкоксиды. Алкоксиды титана включают, например, ацетилтриизопропилтитанат, тетраизопропилтитанат и тетраизобутилтитанат. В особенности подходящие для использования титановые каталитические материалы включают ацетилтриизопропилтитанат и тетраизопропилтитанат, также называемый изопропоксидом титана (IV). Многие такие катализаторы коммерчески доступны (например, под торговой маркой Tyzor® titanates от компании DuPont). Подходящими для использования также являются и твердые соединения титана, которые исполняют функцию гетерогенных катализаторов, в том числе те, которые описываются в патенте США 5656716, посредством ссылки включенном в настоящий документ. Оксиды и гидратированные оксиды титана в ходе полимеризации могут стать солюбилизированными, например, в результате комплексообразования и/или прохождения реакции с гликолевым компонентом. Если катализаторы останутся нерастворимыми, то, по меньшей мере, отчасти проблемой будет являться каталитическая активность, как и мутность (отсутствие прозрачности). Предпочтительными являются растворимые катализаторы, более предпочтительно те катализаторы, которые являются растворимыми в начале реакции. Титановые катализаторы могут быть введены в реакцию любым удобным образом. Могут быть использованы, например, раствор катализатора в спирте или суспензия катализатора в этиленгликоле, так же как могут быть использованы и раствор или суспензия катализатора в смеси олигомеров. Катализатор может быть добавлен индивидуально и распределен в результате перемешивания (то есть в результате механического перемешивания или при использовании статического смесителя).

Расплавленный полимерный сложный полиэфир подвергают поликонденсации в присутствии композиции катализатора поликонденсации, содержащей соединение титана. При упоминании «титанового» или любого другого неорганического катализатора атом титанового или другого неорганического катализатора

присутствует в любой степени окисления. При упоминании «элементарного титана» или любого другого неорганического катализатора в его элементарном состоянии степень окисления равна нулю.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА) представляет собой аналитическую методику, использующуюся для определения уровней содержания катализатора в полимерах изобретения. Методику РФА принято относить к «элементному анализу». Фактически на испытание РФА степень окисления соединения, содержащего неорганику, влияния не оказывает; поэтому различия между неодинаковыми степенями окисления провести нельзя. Использование термина «атомы Ti» не подразумевает какой-либо конкретной степени окисления. Измеренные уровни содержания титана в сложном полиэфире приводятся как выраженное в ч./млн количество атомов Ti при расчете на массу полимерного сложного полиэфира, а не в виде уровней содержания добавленных соединений титана. В одном аспекте количество добавленного титанового катализатора может составлять, например, по меньшей мере, 2 или, по меньшей мере, 4 или, по меньшей мере, 6, ч./млн при расчете на массу полимерного сложного полиэфира. В еще одном аспекте количество титана является, например, меньшим чем приблизительно 50 ч./млн, или меньшим чем 30 ч./млн, или меньшим чем 20 ч./млн, или равным 15 ч./млн, или менее или 13 ч./млн, или менее или 10 ч./млн, или менее при расчете на массу полимерного сложного полиэфира. В еще одном другом аспекте количество Ti может, например, составлять, по меньшей мере, приблизительно 3 ч./млн, или, по меньшей мере, 4 ч./млн, или, по меньшей мере, 5 ч./млн, или, по меньшей мере, 6 ч./млн, или, по меньшей мере, 7 ч./млн при расчете на массу полимерного сложного полиэфира. В еще одном дополнительном аспекте диапазон уровня содержания титана может быть заключен в пределах, например, от приблизительно 3 до менее чем приблизительно 20 ч./млн, или от приблизительно 4 ч./млн до менее чем 15 ч./млн, или от приблизительно 5 ч./млн до менее чем 10 ч./млн, в каждом случае при расчете на массу сложного полиэфира.

Использование катализатора на титановой основе является выгодным, поскольку готовые изделия, изготовленные из полимеров, полученных при катализе титаном, обычно являются более светлыми (более высокое значение цвета L*) в сопоставлении с полимерами, полученными при катализе катализатором на основе сурьмы, вследствие восстановления сурьмяного катализатора до металлической сурьмы, придающей полимеру серый оттенок. Кроме того, реакция поликонденсации в фазе расплава, промотируемая титановым катализатором, соответствующим изобретению, способна обеспечить получение полимера основы, характеризующегося приемлемым значением b*, меньшим чем +5, при получении в отсутствие акцептора АА, который придает желтую окраску. При отсутствии дополнительной желтой окраски, придаваемой акцептором АА, в смолу основы, полученную при катализе титаном, могут быть введены тонеры или окрашивающие вещества для получения значения b*, например, не большего чем 3,0, при одновременном сохранении светлоты L*, равной, например, по меньшей мере, 70 или, по меньшей мере, 73, или, по меньшей мере, 76, или, по меньшей мере, 80.

В одном аспекте закристаллизованный полимерный сложный полиэфир, полученный по способу изобретения, характеризуется значением L*, равным, например, по меньшей мере, приблизительно 70 или, по меньшей мере, 73, или, по меньшей мере, 76, или, по меньшей мере, 79.

Другими катализаторами, которые необязательно могут присутствовать совместно с соединениями титана, могут являться катализаторы, содержащие сурьму, цинк,

кобальт, марганец, олово, германий и другие известные металлы. Однако, в одном аспекте композиция катализатора поликонденсации состоит по существу из соединений титана в том смысле, что в использующихся условиях проведения реакции количество соединений других металлов в комбинации с титаном не должно увеличивать значение b* у твердых частиц полимерного сложного полиэфира, например, более чем на приблизительно 0,5 единицы CIELAB, и/или уменьшать значение L* у твердых частиц полимерного сложного полиэфира, например, более чем на приблизительно 1 единицу CIELAB, в сопоставлении с композицией, полученной в отсутствие какого-либо металла, отличного от Ti, в тех же самых условиях проведения реакции. В одном аспекте совокупное количество металлов катализатора, отличных от Ti, в способ полимеризации в фазе расплава не добавляют в размере, например, большем чем приблизительно 50 ч./млн, или большем чем 30 ч./млн, или большем чем 15 ч./млн, или большем чем 10 ч./млн, или большем чем 5 ч./млн. Одно из преимуществ способа изобретения заключается в простоте получения полимерного сложного полиэфира по способу прямой этерификации при приемлемых скоростях без необходимости прибегать к использованию более чем одного катализатора. В соответствии с этим в еще одном аспекте поликонденсация протекает в присутствии композиции катализатора поликонденсации, состоящей исключительно из соединений титана в том смысле, что для активного катализа прохождения реакции поликонденсации в расплаве в способ получения в фазе расплава никаких соединений катализаторов на основе других металлов, таких как сурьма, галлий, германий, цинк, марганец или магний, не добавляют. В еще одном аспекте не добавляют никаких соединений других металлов, в том числе кобальта. Однако необходимо понимать то, что один или несколько металлов, таких как кобальт или марганец, скорее всего будут присутствовать в расплаве при низких уровнях содержания, поскольку они в виде примесей попадают в композицию терефталевой кислоты, полученную по способу катализируемого металлом жидкофазного окисления, но в одном аспекте данные металлы в способ получения в фазе расплава не добавляют.

В одном аспекте к расплаву полимера не добавляют германиевых катализаторов, или реакция поликонденсации протекает в отсутствие источника германия, добавленного в качестве катализатора, или полимерный сложный полиэфир, частицы, преформы или бутылки не содержат источника атомов германия.

На этапе поликонденсации для форполимера в общем случае используют последовательность из одной или нескольких емкостей и операцию проводят при температуре в диапазоне приблизительно от 230°C до 305°C в течение периода времени продолжительностью приблизительно от пяти минут до четырех часов. В ходе данного этапа значение It.V. у мономеров и олигомеров в общем случае увеличивается вплоть до приблизительно не более чем 0,45 дл/г. Для стимулирования прохождения поликонденсации в расплаве диольный побочный продукт из расплава форполимера в общем случае удаляют при использовании приложенного вакуума в диапазоне от приблизительно 4 до 200 Торр. В данном аспекте для промотирования улетучивания диола из расплава полимера расплав полимера иногда перемешивают. При подаче расплава полимера в последовательные емкости у расплава полимера увеличиваются молекулярная масса и, таким образом, вязкость расплава, которая соотносится с характеристической вязкостью. Для обеспечения достижения большей степени полимеризации в каждой последовательной емкости или в каждой последовательной зоне в пределах одной емкости давление в каждой емкости в общем случае уменьшают. Для облегчения удаления гликолей, воды, спиртов, альдегидов и

других продуктов реакции реакторы обычно эксплуатируют под вакуумом или продувают инертным газом. Инертным газом является любой газ, который в условиях проведения реакции не вызывает прохождения нежелательной реакции или нежелательного изменения характеристик продукта. Подходящие для использования газы включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: аргон, гелий и азот.

Сразу после получения в зоне форполимеризации желательного значения It.V., в общем случае, например, не большего чем приблизительно 0,45 дл/г, или не большего чем приблизительно 0,3 дл/г, или не большего чем приблизительно 0,2 дл/г, форполимер подают из зоны форполимера в завершающую зону, где второй этап поликонденсации продолжают в одной или нескольких завершающих емкостях в общем случае, но не обязательно, при линейном увеличении температуры до более высоких значений в сопоставлении с имеющимися в зоне форполимеризации, например, до значения в диапазоне от приблизительно 250°C до приблизительно 310°C или от приблизительно 270 до приблизительно 300°C, вплоть до увеличения значения It.V. у расплава до значения It.V., например, равного, по меньшей мере, приблизительно 0,68 дл/г, или, по меньшей мере, 0,70 дл/г, или, по меньшей мере, 0,72 дл/г, или, по меньшей мере, 0,75 дл/г и доходящего вплоть до приблизительно 1,2 дл/г.

В одном аспекте температура, приложенная к расплаву полимера, или температура расплава полимера, по меньшей мере, в части зоны поликонденсации является, например, большей чем приблизительно 280°, и доходящей вплоть до приблизительно 290°C. В еще одном аспекте во избежание быстрого увеличения степени образования предшественников АА температуры в завершающей зоне в противоположность обычной практике являются меньшими чем приблизительно 280°C. Завершающую емкость, в общем случае называемую в промышленности «высокомолекулярным полимеризатором», «завершающим аппаратом» или «поликонденсатором», также обычно эксплуатируют при давлении, меньшем чем использующееся в зоне форполимеризации, что обеспечивает дополнительную отгонку диольных и/или других побочных продуктов и увеличение молекулярной массы расплава полимера. Давление в завершающей зоне может находиться в диапазоне, например, от приблизительно 0,2 до приблизительно 20 мм ртутного столба, или от приблизительно 0,2 до приблизительно 10 мм ртутного столба, или от приблизительно 0,2 до приблизительно 2 мм ртутного столба. Несмотря на обычное использование в завершающей зоне того же самого базового механизма химических реакций, что и в зоне форполимера, факт отличия размера молекул и, таким образом, вязкости соответствует отличию также и условий проведения реакции. Однако подобно реактору форполимера каждую из завершающих емкостей (завершающую емкость) эксплуатируют под вакуумом или при продувке инертным газом, и каждую из них обычно, но необязательно, подергают механическому перемешиванию для облегчения удаления диольных и/или других побочных продуктов.

На стадии b) способа к расплаву полимера добавляют дезактиватор катализатора. В одном аспекте дезактиватор катализатора добавляют после полного добавления катализатора на основе Ti. Под дезактиватором катализатора подразумевается соединение, эффективное, по меньшей мере, для частичной дезактивации каталитической активности Ti. Соединение является эффективным, по меньшей мере, для частичной дезактивации титанового катализатора тогда, когда в результате его добавления при заданном уровне содержания степень образования АА при плавлении частиц или уровень содержания свободного АА в преформе уменьшаются в

сопоставлении со случаем отсутствия добавки и/или, исключительно для испытания функциональности соединения при заданном уровне содержания, a) когда скорость твердофазной реакции в фактических рабочих условиях уменьшается в сопоставлении со случаем того же самого полимера в отсутствие дезактиватора («случай отсутствия добавки»), или b) когда при добавлении на более ранней стадии уменьшается скорость поликонденсации в фазе расплава до достижения постоянного целевого значения It.V. в фактических рабочих условиях, то есть для достижения целевого значения It.V. требуется больше времени, или при постоянном времени значение It.V. у полимера уменьшается в сопоставлении со случаем отсутствия добавки.

В еще одном аспекте дезактиватор катализатора также уменьшает степень образования АА при плавлении частиц в сопоставлении со случаем отсутствия добавки (то есть в сопоставлении со случаем отсутствия добавки уменьшает вклад образования АА в уровни содержания свободного АА в формованном изделии, таком как преформа). В еще одном аспекте в сопоставлении со случаем отсутствия добавки дезактиватор катализатора уменьшает степень образования АА при плавлении частиц, характеризующихся значением It.V., равным, по меньшей мере, 0,68 дл/г, для получения в результате полимеризации в фазе расплава.

В одном аспекте дезактиватор катализатора добавляют в расплав полимера во время получения на поздней стадии для того, чтобы ограничить активность титана во время проведения стадий последующей переработки в расплаве, что в противном случае стало бы катализировать превращение предшественников ацетальдегида, присутствующих в полимере, в свободный ацетальдегид. Будучи оставленным необработанным, полимер будет характеризоваться высокой степенью образования ацетальдегида во время экструдирования или литьевого формования и будет приводить к получению неприемлемого количества свободного ацетальдегида в преформах и бутылках, изготовленных из полимера. Дезактиватор катализатора также может способствовать термической стабилизации расплава полимера вблизи от окончания поликонденсации в фазе расплава и во время плавления твердых частиц сложного полиэфира, например, во время переработки расплава в изделия, без чего в высоковязком расплаве будет протекать больше реакций, расщепляющих полимерные цепи, что представляет собой путь к образованию большего количества предшественников АА и, в конечном счете, большего количества свободного АА. В дополнение к уменьшению степени образования предшественников АА и свободного АА дезактиватор катализатора может улучшить гидролитическую стабильность полимера. В случае, по меньшей мере, частичной дезактивации системы катализатора поликонденсации проблема любой побочной реакции, по меньшей мере, отчасти катализируемой системой катализатора поликонденсации, может стать менее значимой. Добавление дезактиваторов катализатора к расплаву является более эффективным в сопоставлении с дезактивацией катализатора в твердом состоянии. В дополнение к этому, методикам твердофазной дезактивации металла, таким как обработка горячей водой (60-130°C) в течение продолжительных периодов времени (30 минут или более), не свойственны экономические преимущества дезактивации катализатора в фазе расплава.

В реакции сложноэфирного обмена дезактиватор катализатора может быть добавлен при завершении реакции сложноэфирного обмена и до поликонденсации в молярных количествах, достаточных для дезактивации катализатора сложноэфирного обмена, без значительного ухудшения каталитической активности титансодержащего катализатора, добавляемого после дезактивации катализатора сложноэфирного

обмена. Однако катализатор сложноэфирного обмена не нужно дезактивировать до добавления титансодержащего катализатора, если катализатор сложноэфирного обмена не будет чрезмерно ухудшать окраску или термостойкость или другое желательное свойство продукта на основе получающегося в результате в фазе расплава полимерного сложного полиэфира.

Дезактиватор катализатора представляет собой, например, фосфорсодержащее соединение. Соединения фосфора содержат один или несколько атомов фосфора и включают, например, сложные триэфиры фосфорной кислоты и кислотные соединения фосфора или их сложноэфирные производные. Кислотные соединения фосфора определяют как имеющие, по меньшей мере, одну группу оксикислоты, то есть содержащие, по меньшей мере, один атом фосфора, соединенный двойной связью с одним атомом кислорода и одинарной связью, по меньшей мере, с одним гидроксилом или группой OH.

Конкретные примеры соединений фосфора включают фосфорную кислоту, пирофосфорную кислоту, фосфористую кислоту, полифосфорную кислоту, карбоксифосфоновые кислоты, алкилфосфоновые кислоты, производные фосфоновой кислоты и любые их кислые соли и кислые сложные эфиры и производные, в том числе кислые сложные эфиры фосфорной кислоты, такие как сложные моно- и диэфиры фосфорной кислоты, и некислые сложные эфиры фосфорной кислоты (например, сложные триэфиры фосфорной кислоты), такие как триметилфосфат, триэтилфосфат, трибутилфосфат, трибутоксиэтилфосфат, трис(2-этилгексил)фосфат, олигомерные сложные триэфиры фосфорной кислоты, триоктилфосфат, трифенилфосфат, тритолилфосфат, (трис)этиленгликольфосфат, триэтилфосфоноацетат, диметил(метилфосфонат), тетраизопропил(метилендифосфонат), сложные моно-, ди- и триэфиры, полученные из фосфорной кислоты и этиленгликоля, диэтиленгликоля или 2-этилгексанола, или смеси любых данных соединений. Другие примеры включают дистеарилпентаэритритдифосфит, моно- и дигидропроизводные фосфатов, производные фосфитов, определенные неорганические соединения фосфора, которые предпочтительно являются растворимым в расплаве полимера, поли(этилен)гидрофосфат и силилфосфаты. Мутность в растворах частиц или в формованных деталях представляет собой один из индикаторов недостаточной растворимости или ограниченной растворимости добавки в расплаве полимера. Растворимые добавки с большей вероятностью будут дезактивировать/стабилизировать систему катализатора.

Вследствие возможной легкости, по меньшей мере, частичной дезактивации системы катализатора, использующейся в изобретении, в расплаве полимера и способе изобретения теперь могут быть использованы соединения фосфора, ранее признанные менее эффективными для систем, катализируемых сурьмой, такие как полные сложные эфиры кислотных соединений фосфора, подобные сложным триэфирам фосфорной кислоты. Кроме того, в качестве дезактиватора для системы катализатора настоящего изобретения могут быть использованы соединения фосфора, которые, как было установлено, вызывают увеличение мутности в случае систем, катализируемых сурьмой, такие как фосфористая кислота, что не приведет к уменьшению светлоты и увеличению мутности вследствие восстановления металла, которое в случае систем, катализируемых сурьмой, придает сложному полиэфиру серую или черную окраску. В отличие от обычно использующегося сурьмяного катализатора титановый катализатор настоящего изобретения до своей элементарной формы, то есть до нулевой степени окисления, определенными соединениями фосфора не

восстанавливается и как таковой не подвержен ухудшению значения L* (то есть приобретению серой окраски). Поэтому преформы и бутылки, изготовленные при использовании сложных полиэфиров, полученных при катализе титаном, настоящего изобретения, являются более светлыми и более прозрачными в сопоставлении с преформами и бутылками, изготовленными из полимерных сложных полиэфиров, полученных при катализе сурьмой.

В обычно использующейся системе сурьмяного катализатора в случае достаточно крупных частиц металлической сурьмы и фосфата сурьмы они могут рассеивать свет и вызывать появление мутности, обусловленной наличием дисперсности. Меньшие частицы металлической сурьмы и фосфата сурьмы могут выступать в роли зародышеобразователей кристаллизации и вызывать появление мутности, обусловленной наличием кристалличности. В дополнение к этому, в случае присутствия воды вследствие неполного высушивания ПЭТФ и/или добавок результатом может стать появление мутности, чувствительной к присутствию влаги. В отличие от обычного сурьмяного катализатора, который используют при приблизительном уровне содержания 250 ч./млн, титановый катализатор настоящего изобретения используют при намного меньших уровнях содержания, что в результате приводит к намного меньшей концентрации частиц или остатков катализатора в ПЭТФ; поэтому ПЭТФ, полученный при катализе титаном, кристаллизуется намного медленнее в сопоставлении с обычным ПЭТФ, полученном при катализе сурьмой. Более медленная кристаллизация из расплава указывает на то, что для формования прозрачных преформ в экструдерной части способа литьевого формования требуется использование меньшего количества тепла; поэтому время охлаждения будет более коротким и, таким образом, время цикла литьевого формования уменьшится, то есть за единицу времени можно будет изготовить больше прозрачных преформ для бутылок. Более медленная кристаллизация из расплава является в особенности желательной при формовании толстых деталей.

Дезактиватор катализатора не добавляют совместно с добавлением соединения титана, не добавляют его и в начале поликонденсации, поскольку он бы ингибировал каталитическую активность металлсодержащего катализатора и, таким образом, подавлял бы скорость поликонденсации. Однако необходимо отметить то, что не все типы или формы соединений фосфора являются дезактиваторами и, если они таковыми не будут, то при желании они могут быть добавлены совместно с катализатором или в начале поликонденсации.

В случае добавления дезактиватора катализатора в способ полимеризации на чрезмерно ранней стадии, что определяют по значению It.V. у полимера, достижение высокого целевого значения It.V. за приемлемое технологическое время может оказаться более трудным или невозможным. Таким образом, как утверждалось ранее, для уменьшения уровня содержания свободного АА в полученных твердых веществах добавку в поликонденсации вводят на поздней стадии, предпочтительно вблизи от выходного отверстия завершающего аппарата или непосредственно перед гранулированием или другим процессом отверждения из расплава.

Поскольку одним из преимуществ изобретения является легкость, с которой может быть дезактивирована система катализатора, необходимо проследить за тем, чтобы дезактиватор катализатора не был бы добавлен на чрезмерно ранней стадии, поскольку это замедлит скорость поликонденсации. Добавление конечного количества желательного дезактиватора катализатора должно быть завершено только после существенного завершения поликонденсации и после этого, а предпочтительно

конечное количество желательного дезактиватора катализатора нельзя добавлять к расплаву полимера в способе получения в фазе расплава вплоть до существенного завершения поликонденсации или еще более позднего момента.

В одном аспекте, в котором в полимеризацию в фазе расплава добавляют дезактиватор катализатора, под конечным количеством дезактиватора катализатора понимается конечное количество дезактиватора катализатора, желательное в полимерном сложном полиэфире, покидающем способ получения в фазе расплава или имеющем вид гранул. При желании часть количества дезактиватора катализатора может быть добавлена в способ получения в фазе расплава на ранней стадии, так как при инициировании поликонденсации или после завершающих реактора или зоны этерификации, при том условии, что часть дезактиватора катализатора, представляющую конечное количество, будут добавлять на поздней стадии в ходе поликонденсации или после нее, но до отверждения, как это дополнительно разъясняется далее. Для доведения скорости поликонденсации и/или производительности до максимума основную или предпочтительно преобладающую часть или наиболее предпочтительно все количество дезактиватора катализатора в способ получения в фазе расплава добавляют на поздней стадии.

В еще одном аспекте в случае добавления в способ полимеризации в фазе расплава дезактиватора катализатора дезактиватор катализатора к расплаву сложного полиэфира добавляют на поздней стадии в ходе поликонденсации и до отверждения. Дезактиватор катализатора к расплаву сложного полиэфира добавляют на поздней стадии в ходе реакции поликонденсации в случае удовлетворения одного или нескольких следующих условий или после этого и до отверждения расплава сложного полиэфира:

(i) в завершающий реактор поликонденсации для расплавленного полимерного сложного полиэфира или в промежутке между упомянутым завершающим реактором и до режущего устройства для резки композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира на упомянутые твердые частицы; или

(ii) после увеличения значения It.V. у композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира, по меньшей мере, до 0,5 дл/г, или, по меньшей мере, до 0,6 дл/г, или, по меньшей мере, до 0,68 дл/г, или, по меньшей мере, до 0,72 дл/г, или, по меньшей мере, до 0,76 дл/г, или, по меньшей мере, до 0,80 дл/г; или

(iii) по меньшей мере, при частичном стравливании вакуума, приложенного к расплаву расплавленного полимерного сложного полиэфира, в случае использования такового; или

(iv) по истечении, по меньшей мере, 75% времени поликонденсации, или, по меньшей мере, 80%, или, по меньшей мере, 90%, или даже, по меньшей мере, 95%, времени поликонденсации. Время поликонденсации представляет собой совокупное время от инициирования поликонденсации до момента времени прекращения поликонденсации или получения желательного значения It.V. В целях измерения времени конечное значение It.V. получают при покидании расплавом полимера завершающего реактора и стравливании вакуума даже несмотря на понимание того, что между завершающим реактором и режущим устройством могут иметь место очень незначительные увеличение или уменьшение значения It.V., или

(v) при достижении величины в пределах ±0,1 дл/г или в пределах 0,05 дл/г, или в пределах 0,03 дл/г, или в пределах 0,015 дл/г от значения It.V., полученного при отверждении; или

(vi) в течение приблизительно 30 минут, или в течение 20 минут, или в течение 10

минут, или в течение 5 минут, или в течение 3 минут до отверждения расплава.

В одном аспекте дезактиватор к расплаву сложного полиэфира добавляют после достижения расплавом сложного полиэфира значения It.V., равного, по меньшей мере, 0,50 дл/г, или, по меньшей мере, 0,55 дл/г, или, по меньшей мере, 0,60 дл/г, или, по меньшей мере, 0,65 дл/г, или, по меньшей мере, 0,68 дл/г, или, по меньшей мере, 0,70 дл/г, или, по меньшей мере, 0,72 дл/г, или, по меньшей мере, 0,76 дл/г, или, по меньшей мере, 0,78 дл/г, или, по меньшей мере, 0,80 дл/г, а наиболее предпочтительно вне зависимости от момента добавления дезактиватора получающийся в результате полимер, покидающий получение в фазе расплава, характеризуется значением It.V., равным, по меньшей мере, 0,68 дл/г, или, по меньшей мере, 0,72 дл/г, или, по меньшей мере, 0,76 дл/г.

В еще одном аспекте дезактиватор к расплаву сложного полиэфира добавляют во время или после, по меньшей мере, частичного стравливания вакуума, приложенного к расплаву сложного полиэфира, претерпевающего реакции поликонденсации, или после доведения давления в зоне или реакторе поликонденсации от нижнего уровня, равного, самое большее, 10 мм ртутного столба или менее, или предпочтительно от нижнего уровня, равного, самое большее, 3 мм ртутного столба или менее, до уровня, равного 300 мм ртутного столба или более, или 450 мм ртутного столба или более, или 600 мм ртутного столба или более, или до атмосферного и большего добавления, а предпочтительно до отверждения расплава сложного полиэфира.

В еще одном аспекте дезактиватор добавляют в завершающий реактор поликонденсации для расплавленного полимерного сложного полиэфира или в промежутке между упомянутым завершающим реактором и до режущего устройства для резки композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира на упомянутые твердые частицы. Например, дезактиватор добавляют в позиции в пределах 50% расстояния до выпускного отверстия реактора, где расстояние между впускным отверстием реактора и выпускным отверстием составляет 100%, или в пределах 25% упомянутого расстояния, или в пределах 10% упомянутого расстояния или в позиции вблизи от выпускного отверстия реактора или в трубу, непосредственно или опосредованно соединяющую завершающий реактор поликонденсации и шестеренчатый насос или экструдер, создающие движущую силу для продавливания расплава через пластину экструзионной головки для резки, где упомянутую трубу направляют обратно в позицию выпускного отверстия или днища завершающего реактора поликонденсации или в позицию вблизи от них, или в трубу впускного отверстия завершающего реактора поликонденсации, которая располагается вблизи от его выпускного отверстия. Под близостью к выпускному отверстию завершающего реактора поликонденсации подразумевается размещение позиции добавления в пределах последних 25% или менее упомянутого реактора или в пределах последних 15% или менее упомянутого реактора или предпочтительно в последних 10% или менее упомянутого реактора. Процентная доля может быть получена при расчете на длину, или высоту, или объем завершающего реактора поликонденсации. Предпочтительно процентную долю получают при расчете на длину или высоту. Последние процентные доли для длин, высот или объемов измеряют начиная с выпускного отверстия завершающего реактора поликонденсации. Позиция добавления предположительно располагается в пределах заявленной процентной доли в случае удовлетворения измерения по любому одному из параметров, выбираемых из высоты, длины или объема, если только один из таких критериев не будет также заявлен.

В еще одном другом аспекте дезактиватор к расплаву сложного полиэфира добавляют по истечении, по меньшей мере, приблизительно 75%, или, по меньшей мере, 80%, или, по меньшей мере, 90%, или, по меньшей мере, 95%, или, по меньшей мере, 98%, или вплоть до приблизительно 100%, среднего времени поликонденсации. Среднее время поликонденсации представляет собой меру среднего времени, прошедшего между моментом поступления заданной части расплава в начало зоны поликонденсации и моментом достижения заданной частью расплава выхода для расплава сложного полиэфира из завершающего реактора поликонденсации. Среднее время поликонденсации или среднее время пребывания в зоне поликонденсации могут быть измерены в результате проведения исследований с использованием маркеров или моделирования.

В еще одном аспекте дезактиватор к расплаву сложного полиэфира добавляют при достижении значением It.V. у расплава сложного полиэфира величины в пределах приблизительно 0,1 дл/г, или в пределах 0,05 дл/г, или в пределах 0,030 дл/г, или в пределах 0,02, или в пределах 0,015 дл/г от значения It.V., полученного при отверждении. Например, расплав сложного полиэфира мог бы характеризоваться значением It.V., которое является на приблизительно 0,10 дл/г меньшим, чем значение It.V., полученное при отверждении, или он мог бы характеризоваться значением It.V., которое является на приблизительно 0,10 дл/г большим, чем значение It.V., полученное при отверждении.

В еще одном другом аспекте дезактиватор к расплаву сложного полиэфира добавляют в момент времени в пределах приблизительно 30 минут или менее, или в пределах 20 минут или менее, или в пределах 10 минут или менее, или 5 минут или менее, или 3 минут или менее от момента отверждения расплава сложного полиэфира. Отверждение расплава сложного полиэфира обычно происходит тогда, когда расплав продавливают через пластину экструзионной головки в водяную баню и разрезают на гранулы, или в способе с подачей расплава в форму тогда, когда расплав по способу литьевого формования преобразуют в формованное изделие. В наиболее широком смысле слова, отверждение происходит тогда, когда температура расплава полимера уменьшается до температуры, меньшей, чем температура плавления кристаллов полимера.

В еще одном другом аспекте каждый из аспектов, определенных в настоящем документе, имеет место индивидуально или в комбинации, например, в непрерывном коммерческом способе получения, при котором производительность способа получения в фазе расплава составляет, по меньшей мере, 1 метрическую тонну/день, или, по меньшей мере, 50 метрических тонн/день, или, по меньшей мере, 100 метрических тонн/день, или, по меньшей мере, 200 метрических тонн/день, или, по меньшей мере, 300 метрических тонн/день, или, по меньшей мере, 400 метрических тонн/день, или, по меньшей мере, 500 метрических тонн/день, по полимерному сложному полиэфиру при стационарном проведении операции.

Время реакции для расплава при переходе от значения It.V., равного приблизительно 0,40 дл/г, вплоть до значения It.V. в диапазоне, по меньшей мере, от приблизительно 0,68 дл/г до приблизительно 0,94 дл/г предпочтительно равно приблизительно 240 минутам или менее, 210 минутам или менее, или 180 минутам или менее, или 150 минутам или менее, или 120 минутам или менее, или 90 минутам или, менее или 50 минутам или менее. В течение указанных периодов времени приложенный вакуум, например, находится в диапазоне от приблизительно 0,5 до приблизительно 1,0 мм ртутного столба, температура, например, находится в

диапазоне от приблизительно 275°C до приблизительно 285°C. В одном аспекте перед дезактивацией катализатора целевое значение It.V. находится в диапазоне от приблизительно 0,82 до приблизительно 0,92 дл/г. Данный аспект может быть объединен с любыми другими аспектами, описанными в настоящем документе.

Количество соединения фосфора или другого дезактиватора катализатора, использующегося в данном способе, является эффективным для уменьшения количества свободного АА, образовавшегося при плавлении твердых частиц полимерного сложного полиэфира, полученных в фазе расплава, благодаря частичной или полной дезактивации каталитической активности остатков соединения титана. Количество свободного АА, образовавшегося при плавлении твердых частиц сложного полиэфира, с которым можно смириться, зависит от конечной области применения, а зачастую от рассматриваемого владельца конкретной марки напитка. Преформы, использующиеся для изготовления бутылок для воды, зачастую подпадают под технические условия, требующие более низкого уровня содержания свободного АА в сопоставлении с преформами, использующимися для изготовления бутылок для газированных безалкогольных напитков (ГБН). Например, максимальный приемлемый уровень содержания свободного АА в преформах для ГБН может составлять приблизительно 9 ч./млн, в то время как максимальный приемлемый уровень содержания свободного АА в некоторых преформах для воды может составлять приблизительно 3 ч./млн. Преформы, предназначенные для использования на рынках как ГБН, так и воды, - преформы двойного назначения - зачастую подпадают под технические условия на АА, подобные техническим условиям для преформ, использующихся исключительно на рынке воды. Количество соединения фосфора или другого дезактиватора катализатора, использующихся в полимерном сложном полиэфире изобретения, зависит от области конечного применения и/или рассматриваемого владельца марки напитка. Например, целевые молярное соотношение между фосфором и титаном или уровень содержания фосфора в ПЭТФ для заданного уровня содержания Ti могут быть более высокими для областей применения в случае воды или двойного назначения в сопоставлении с областями применения в случае ГБН. Поскольку добавление дезактиватора катализатора на поздней стадии может привести к уменьшению значения It.V., то для достижения целевого уровня содержания свободного АА в детали для заданной области применения необходимо добавлять минимальное количество возможного дезактиватора. Уменьшение значения It.V. в результате добавления на поздней стадии 85%-ой фосфорной кислоты превышает то, что имеет место в случае беспримесного сложного триэфира фосфорной кислоты. С практической точки зрения уменьшение значения It.V. оказывает негативное влияние на производительность. В дополнение к этому, в некоторый момент уменьшение значения It.V. может начать препятствовать достижению преимуществ в отношении АА, поскольку более низкое значение It.V. соответствует большему количеству гидроксиэтильных концевых групп, которые могут вступать в реакцию с определенными предшественниками АА с образованием АА.

В случае коррозионно-активного дезактиватора необходимость добавления минимального количества возможного дезактиватора, обеспечивающего достижение целевого уровня содержания свободного АА в детали для заданной области применения, является в особенности критичной. В некоторых случаях при условии равной эффективности для уменьшения уровня содержания свободного АА в сопоставлении с кислотным соединением, подобным фосфорной кислоте,

предпочтительным является нейтральное соединение, подобное сложному триэфиру фосфорной кислоты,. Например, большие количества фосфорной кислоты могут промотировать коррозию насосов и емкостей реакторов в случае изготовления оборудования не из надлежащих металлических материалов, таких как титан или сплав «Хастеллой». С другой стороны, фосфорная кислота может оказаться более рентабельной для использования даже с учетом принятия мер по предотвращению коррозии и может в результате привести к получению полимера, обладающего лучшими органолептическими свойствами.

На количество фосфора, добавленного на поздней стадии, в сопоставлении с количеством атомов титана, использующихся в данном способе, ограничений не накладывают, но учитывать необходимо количество металла титана и других металлов, присутствующих расплаве. Соединения металлов, отличных от титана, также вступают в реакцию с соединениями фосфора. В случае присутствия в дополнение к соединениям титана и соединений других металлов, которые вступают в реакцию с соединениями фосфора, количество соединения фосфора, добавляемого на поздней стадии, в желательном случае превысит то, что будет необходимо для достижения целевого молярного соотношения P:Ti, обеспечивая для соединений фосфора вступление в реакцию или объединение со всеми присутствующими реакционно-способными металлами. Соотношение между молями атомов фосфора и молями атомов титана в желательном случае составляет, по меньшей мере, 0,15:1, или, по меньшей мере, 0,3:1, или, по меньшей мере, 0,5:1, или, по меньшей мере, 0,7:1, или, по меньшей мере, 1:1, или, по меньшей мере, 2:1.

Хотя, как было установлено заявителями, подходящим для использования является молярное соотношение P:Ti 25 и какой-либо верхней границы не устанавливается, большие избытки соединения фосфора могут привести к избыточному уменьшению значения It.V. С практической точки зрения уменьшение значения It.V. оказывает негативное влияние на производительность. Более значительные уменьшения значения It.V. вследствие высоких уровней содержания дезактиватора катализатора требуют более значительного наращивания значения It.V. перед добавлением дезактиватора катализатора. В некоторый момент уменьшение значения It.V. может начать препятствовать достижению преимуществ в отношении AA, поскольку более низкое значение It.V. соответствует большему количеству гидроксиэтильных концевых групп, которые могут вступать в реакцию с определенными предшественниками AA с образованием AA.

Предпочитается, чтобы в момент времени непосредственно перед добавлением соединения фосфора на поздней стадии молярное соотношение между фосфором и титаном в полимере было бы по возможности наименьшим. Данное предпочтение обеспечивает получение максимальных преимуществ в отношении AA. Ненулевое молярное соотношение между фосфором и титаном в полимере на момент времени непосредственно перед добавлением соединения фосфора на поздней стадии все еще может привести в результате к уменьшению уровня содержания AA; однако степень уменьшения уровня содержания AA при увеличении уровня содержания фосфора на поздней стадии будет меньшей и меньшим будет максимальное уменьшение уровня содержание AA, в особенности при увеличении уровня содержания фосфора, добавленного на ранней стадии. С другой стороны, диапазоны указанных ранее молярных соотношений между фосфором и титаном сформулированы для случая, когда молярное соотношение между фосфором и титаном в полимере перед добавлением соединения фосфора на поздней стадии P:Ti будет меньшим, чем

молярное соотношение 0,1:1, или меньшим, чем молярное соотношение 0,05:1, или меньшим, чем молярное соотношение 0,01:1, или меньшим, чем молярное соотношение 0,005:1, или близким к нулю или равным нулю, для P и Ti, добавленных в реакцию поликонденсации, а предпочтительно для P и Ti, добавленных в способ получения в фазе расплава (который включает этерификацию или реакции сложноэфирного обмена).

Дезактиватор катализатора желательно добавлять без примесей, то есть без дополнительного разбавления, так, как в случае 85%-ной или более концентрированной фосфорной кислоты. В данном аспекте может быть снижено уменьшение значения It.V. вследствие прохождения реакции между растворителем или разбавителем дезактиватора катализатора и расплавом полимерного сложного полиэфира. В альтернативном варианте в случае использования носителя для получения более разбавленного раствора дезактиватора катализатора предпочитается, чтобы носитель был бы нереакционно-способным, то есть не уменьшал бы молекулярную массу расплава полимерного сложного полиэфира и не увеличивал бы степени образования AA. Вода, спирты, гликоли и ПЭТФ, имеющий пониженную молекулярную массу, как известно, разрушают цепь полимера. В случае введения дезактиватора катализатора совместно с разбавителем или растворителем, которые являются реакционно-способными, сразу после определения минимального количества дезактиватора катализатора и соответствующего уменьшения значения It.V. способ получения в фазе расплава может быть реализован таким образом, чтобы значение It.V., полученное до дезактивации катализатора, было бы большим на величину предполагаемого уменьшения значения It.V. для того, чтобы можно было бы добиться достижения целевого значения It.V.

Сразу после наращивания молекулярной массы полимера до желательного уровня производят выгрузку из завершающего реактора поликонденсации, в данном случае завершающего аппарата, для гранулирования. Для облегчения перепускания количества полученного в массе полимера через канал на выход из завершающей емкости может быть использован шестеренчатый насос. До резки расплавленного полимера, а в еще одном аспекте изобретения до покидания фазой расплава завершающего реактора желательным может оказаться объединение полимера, полученного в массе в фазе расплава, со вторым потоком, который является жидким (что включает поток расплава, дисперсии, эмульсии, гомогенные жидкости и гетерогенные суспензии). В одном аспекте второй поток в способ получения в фазе расплава может быть введен на любой стадии до отверждения, например, между входом в завершающий реактор получения полимера в массе (такой как завершающий реактор поликонденсации, также называемый завершающим аппаратом) и режущим устройством. В еще одном аспекте второй поток может быть введен по истечении второй половины времени пребывания в завершающем реакторе и до режущего устройства. В еще одном другом аспекте дезактиватор катализатора может быть добавлен во второй поток, а после этого подвергнутый обработке второй поток может быть введен в расплав полученного в массе полимерного сложного полиэфира.

На тот способ, по которому вводят второй поток, и на источник второго жидкого потока ограничений не накладывают. Например, желательными могут оказаться обработка и дополнительная переработка части разжижающего потока. В одном аспекте разжижающий поток расплава полимера может быть отобран из расплава полимерного сложного полиэфира при выгрузке расплава из завершающего реактора до отверждения. После этого в разжижающий поток может быть добавлен

дезактиватор катализатора, а подвергнутый обработке разжижающий поток (также называемый вторым потоком) после этого может быть отправлен на циркуляцию обратно в завершающий резервуар в позицию по ходу технологического потока до позиции выгрузки расплава полимерного сложного полиэфира из завершающего реактора. В еще одном аспекте желательным может оказаться введение второго потока в завершающий аппарат при помощи экструдера или средства закачивания из источника, независимого или отличного от полимера, полученного в массе по способу получения в фазе расплава, (например, второго реактора полимеризации).

Непосредственно после завершающего реактора и до гранулирования к расплавленному сложному полиэфиру может быть добавлено и при помощи статического смесителя или любого эффективного смесительного аппарата перемешано фосфорсодержащее соединение изобретения. В альтернативном варианте фосфорсодержащее соединение может быть добавлено вблизи от днища завершающего реактора. В любом случае фосфорсодержащее соединение может быть добавлено без примесей (без разбавления), в разжижающем потоке расплава сложного полиэфира, в виде маточной смеси в гранулах сложного полиэфира (то есть концентрата) или в жидком носителе. Сложные полиэфиры, соответствующие настоящему изобретению, могут быть использованы при формовании широкого ассортимента изделий, в том числе листов, пленок, труб, профилей, преформ, волокон, тканых и профилированных изделий, таких как контейнеры, и изделий, изготовленных по способу термоформования, таких как лотки, и тому подобного.

В еще одном аспекте в разжижающий поток, отбираемый из потока расплава сложного полиэфира, покидающего завершающий реактор поликонденсации, могут быть добавлены дезактиватор катализатора и другие соединения, такие как ингибиторы поглощения УФ-излучения, окрашивающие вещества, добавки, способствующие повторному нагреванию, а подвергнутый обработке поток расплава может быть отправлен на рециркуляцию обратно в завершающий реактор или в позицию до позиции отбора разжижающего потока из потока фазы расплава, покидающего завершающий реактор. Во втором жидком потоке могут содержаться любая одна данная добавка или их смесь.

Добавки, в том числе дезактиватор катализатора, в поток расплавленного полимера, полученного в массе, могут быть добавлены при помощи разжижающего потока или введены из свежего источника, как это описывалось ранее. В дополнительном или альтернативном варианте твердая добавка к разжижающему потоку может быть добавлена из емкости подачи твердой добавки. Для облегчения примешивания твердой добавки к разжижающему потоку может быть использовано дополнительное технологическое оборудование, такое как экструдер. Экструдер также может быть использован для обеспечения дополнительной степени перемешивания разжижающего потока. Экструдер может быть расположен в линии с разжижающим потоком или может рассекать разжижающий поток. Для придания движущей силы разжижающему потоку, когда он будет обогащен одной или несколькими добавками, также могут быть использованы один или несколько дополнительных шестеренчатых насосов. Для обработки разжижающего потока в целях придания ему при желании дополнительной степени перемешивания необязательно могут быть использованы один или несколько статических смесителей, расположенных в линию с линией разжижающего потока. Таким образом, подвергнутая обработке часть или разжижающий поток полимера, обогащенного добавками, могут быть получены и возвращены в завершающий резервуар для

повторного введения в поток полимера, полученного в массе. При желании второй поток, обогащенный добавками или содержащий дезактиватор катализатора, может быть возвращен в завершающий реактор и распределен в нем любым подходящим для использования образом.

Дезактивация катализатора на поздней стадии или вблизи от завершения способа получения в фазе расплава в результате может привести к получению частиц сложного полиэфира, которые в отсутствие добавления акцептора АА (например, полиамидного акцептора АА) в способ получения в фазе расплава (который включает этерификацию и поликонденсацию) будут становиться источником образования меньшего количества АА во время последующей переработки в расплаве в сопоставлении с тем, что имело бы для частиц в случае недобавления дезактиватора катализатора. При добавлении соединения фосфора на поздней стадии системы титановых катализаторов могут привести к получению частиц полимерного сложного полиэфира, характеризующихся меньшими степенями образования АА в сопоставлении с полимерными сложными полиэфирами, полученными в отсутствие дезактиватора катализатора, или сложными полиэфирами, полученными при использовании обычных сурьмяных катализаторов, которые будут или не будут дезактивировать подобным образом на поздней стадии при помощи соединения фосфора. Формованные детали, такие как преформы, могут характеризоваться более низкими уровнями содержания свободного ацетальдегида в случае изготовления из полимерных сложных полиэфиров, полученных при катализе системами титанового катализатора, и при добавлении соединения фосфора на поздней стадии в сопоставлении со случаем изготовления из полимерных сложных полиэфиров, полученных при катализе той же самой системой, но без добавления соединения фосфора на поздней стадии, или со случаем изготовления из полимерных сложных полиэфиров, полученных при катализе обычно использующимся сурьмяным катализатором, который будут или не будут дезактивировать подобным образом на поздней стадии при помощи соединения фосфора. В случае добавления соединения фосфора на поздней стадии к расплаву сложного полиэфира, полученного при катализе титановой системой, теперь можно получать частицы полимерного сложного полиэфира, характеризующиеся низкими уровнями содержания свободного АА и степенью образования АА, достаточно низкой для использования в областях применения бутылок для воды, без необходимости прибегать к добавлению акцепторов АА или других добавок, уменьшающих уровень содержания АА.

В еще одном аспекте предлагаются частицы сложного полиэфира и способы получения таких частиц сложного полиэфира, где расплав полимерного сложного полиэфира, покидающий способ полимеризации только в фазе расплава, до отверждения не подвергают обработке при использовании дезактиватора катализатора или стадии дезактивации катализатора. В данном аспекте твердые не подвергнутые обработке частицы сложного полиэфира, полученные из режущих устройств или устройств получения частиц, выгружают из завершающего реактора получения полимера, гранулируют, а дезактиватор катализатора к отвержденным частицам полимерного сложного полиэфира добавляют во время стадии последующей переработки в расплаве (например, в виде исходного сырья, подаваемого в литьевую машину, использующуюся при плавлении и экструдировании частиц полимерного сложного полиэфира для изготовления преформы для бутылки).

В еще одном аспекте изобретения полимерный сложный полиэфир подвергают обработке до отверждения при помощи дезактиватора катализатора и не подвергают

обработке после отверждения при помощи технологической стадии или соединения или полимера или любой их комбинации для дезактивации катализатора, такой как в результате погружения частиц полимерного сложного полиэфира в горячую воду или в результате воздействия на них горячей водой при температуре и в течение периода времени, эффективных для дезактивации катализатора после стадии отверждения на этапе получения полимера в фазе расплава. Например, после гранулирования полимерного сложного полиэфира при использовании либо обычных методик, либо методики подводной резки и отделения гранул полимера от воды в способе гранулирования и их выделения твердые частицы полимерного сложного полиэфира не подвергают обработке горячей водой, такой как при 60°C или более в течение 30 минут или более. После дезактивации катализатора в способе получения в фазе расплава в результате добавления дезактиватора катализатора (например, соединения фосфора) к расплаву полимерного сложного полиэфира дополнительную обработку полимерного сложного полиэфира после отверждения для дезактивации катализатора проводить не требуется.

Необходимо понимать то, что описанные ранее условия способа получения в фазе расплава и конфигурации реактора представляют собой иллюстрации способа получения в фазе расплава и изобретение данным иллюстративным способом не ограничивается. Например, несмотря на упоминание широкого ассортимента рабочих условий при определенных дискретных значениях It.V. в пределах или за пределами указанных значений It.V. могут быть реализованы и другие технологические условия, или указанные рабочие условия могут быть использованы в позициях значений It.V. у расплава, отличных от указанных. Кроме того, технологические условия могут быть подобраны исходя из времени реакции, а не из результатов измерения или прогнозирования значения It.V. у расплава. Способ также не ограничивается использованием емкостных реакторов при последовательном или параллельном соединениях или использованием различных емкостей для каждой зоны. Нет необходимости и в разделении реакции поликонденсации на зону форполимера и завершающую зону вследствие возможного протекания реакции поликонденсации в одном реакторе поликонденсации при изменениях рабочих условий с течением времени или во множестве реакторов, соединенных последовательно, либо по периодическому, либо по полупериодическому, либо по непрерывному способу.

Сразу после наращивания молекулярной массы полимера до желательного уровня в реакторах получения в фазе расплава производят выгрузку расплавленного полимерного сложного полиэфира в виде продукта получения в фазе расплава и добиваются его отверждения без добавления к расплаву полимера акцептора ацетальдегида. Желательно избежать добавления акцепторов ацетальдегида вследствие дороговизны акцепторов ацетальдегида и возможной их ответственности за увеличение значения цвета b* у полимерного сложного полиэфира или уменьшение значения его цвета L* после окрашивания в желтый цвет, в особенности, в случае несодержания в продукте реакции АА и окрашенности акцептора. При наличии у акцептора АА проблем с термостойкостью или летучестью эффективность заданного количества акцептора в отношении уменьшения уровня содержания свободного АА может ухудшиться в случае добавления акцептора в завершающий аппарат в зоне поликонденсации, где прикладывают воздействие высокого нагревания и высокого вакуума. Некоторые акцепторы АА увеличивают количество черных пятен в твердых частицах сложного полиэфира и/или формованных впоследствии деталях.

Акцептор ацетальдегида (АА) представляет собой соединение или полимер,

которые взаимодействуют посредством физических сил, обеспечивая связывание ацетальдегида и предотвращение его высвобождения из полимерного сложного полиэфира, или посредством химической реакции с ацетальдегидом, обеспечивая превращение ацетальдегида в другое соединение (соединения). Вместо предотвращения образования предшественников ацетальдегида или прохождения последующих реакций предшественников с образованием свободного АА акцепторы оказывают действие, связывающее свободный ацетальдегид или превращающее его в другое соединение (соединения). Суммарное действие заключается в том, что ацетальдегид больше уже не будет присутствовать или больше уже не будет доступен для миграции из твердой частицы сложного полиэфира или формованной детали.

Акцепторы ацетальдегида известны специалистам в соответствующей области техники. Примеры включают полиамиды, такие как те, которые описываются в патентах США №№ US 5266413, US 5258233, US 4837115 и US 5650469; полиэфирамиды на основе сложных эфиров, такие как те, которые описываются в заявке США с регистрационным номером 595460, поданной 5 февраля 1996 года; найлон-6 и другие алифатические полиамиды, такие как те, которые описываются в японской патентной заявке Sho 62-182065 (1987); этилендиаминтетрауксусную кислоту (патент США № 4357461), алкоксилированные полиолы (патент США № 5250333), бис(4-[bgr]-гидроксиэтоксифенил)сульфон (патент США № 4330661), цеолитные соединения (патент США № 5104965), 5-гидроксиизофталевую кислоту (патент США № 4093593), сверхкритический диоксид углерода (патент США № 5049647 и патент США № 4764323) и катализаторы на основе протоновой кислоты (патент США № 4447595 и патент США № 4424337), а наиболее хорошо известные акцепторы ацетальдегида представляют собой гомо- и сополиамиды, такие как поли(капролактам), поли(гексаметиленадипамид), поли(м-ксилиленадипамид) и любые другие соединение или полимер, имеющие активную метиленовую группу.

Некоторые акцепторы АА вызывают пожелтение полимерных сложных полиэфиров и изготовленных из полимерных сложных полиэфиров бутылок, контейнеров или пленок. Например, полиамидные гомополимеры или сополимеры, в том числе те, которые описываются, например, в патенте США № 5258233, патенте США № 5650469, патенте США № 5021515, публикации патентной заявки США № 2006/0148957 и публикации патентной заявки США № 2006/0180790, во всей своей полноте посредством ссылки включенных в настоящий документ, являются акцепторами АА и могут придавать полимерным сложным полиэфирам желтую окраску, будучи введенными в полимерный сложный полиэфир и подвергнутыми воздействию температур переработки полимерного сложного полиэфира в расплаве. Такие один или несколько полиамидных гомополимеров или сополимеров в настоящем документе могут быть описаны просто как «полиамидные акцепторы АА».

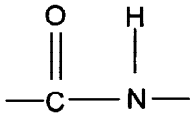
Термин «полиамидный акцептор АА» в настоящем документе используется для общего случая и включает то, что является гомополимерами, сополимерами и терполимерами и может быть получено в результате проведения реакции между карбокислотным функционализованным мономером (например, дикарбокислотным соединением) и аминовым функционализованным мономером (например, диамииновым соединением) или по любому другому известному способу, такому как при участии лактамов, при использовании аминокислот или хлорангидридов кислот, введенных в реакцию с диаминами, с образованием полимера, содержащего между остатками мономеров преимущественно амидные соединительные звенья. Полиамид обычно представляет собой статистический полимер, такой что мономерные звенья в

полимерной цепи скомпонованы случайным образом, а не скомпонованы в виде блоков. «Полиамидный акцептор АА» в соответствии с использованием в настоящем документе также включает и низкомолекулярные полиамиды и олигомеры и может содержать, например, дикарбокислотный мономер, сконденсированный или подвергнутый взаимодействию по концевым группам с двумя монофункциональными аминовыми мономерами. Подобным же образом термин «полиамидный акцептор АА» также может описывать и низкомолекулярные полиамиды, содержащие диаминовый мономер, сконденсированный или подвергнутый взаимодействию по концевым группам с двумя монофункциональными карбокислотными мономерами.

В соответствии с использованием в настоящем документе «карбокислотный мономер» обычно представляет собой дикарбокислотный мономер, но также может представлять собой и мономеры, характеризующиеся другими степенями функциональности. Например, в дополнение к дикарбокислотным мономерам или вместо них карбокислотные мономеры могут включать монофункциональные карбокислотные мономеры, использующиеся, например, для взаимодействия по концевым группам полиамидного акцептора АА и, тем самым, воздействующие на свойства полиамидного акцептора АА, такие как молекулярная масса и диспергирование в полимерной смеси. В результате конденсации в полиамид также могут быть введены и мономеры, функционализованные более чем двумя карбокислотными группами.

Подобным же образом «аминовый мономер» обычно представляет собой диаминовый мономер, но также может представлять собой и мономеры, характеризующиеся другими степенями функциональности. Например, в дополнение к диаминовым мономерам или вместо них аминовый компонент может содержать монофункциональные аминовые мономеры, использующиеся, например, для взаимодействия по концевым группам полиамидного акцептора АА и, тем самым, воздействующие на свойства полиамидного акцептора АА, такие как молекулярная масса и диспергирование в полимерной смеси. В результате конденсации в полиамидный акцептор АА, обеспечивая сшивание, также могут быть введены и мономеры, функционализованные более чем двумя аминовыми группами.

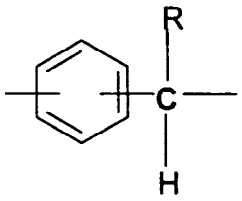
В одном аспекте полиамидный акцептор АА представляет собой продукт реакции, содержащий амидные фрагменты, предпочтительно в количестве, равном, по меньшей мере, 50%, или, по меньшей мере, 70%, или, по меньшей мере, 80% соединительных звеньев, описывающихся общей формулой:



,

при расчете на совокупное количество конденсационных соединительных звеньев между остатками мономеров, составляющее 100 процентов. В еще одном аспекте амидные соединительные звенья представляют собой, по меньшей мере, 80%, или, по меньшей мере, 90%, или, по меньшей мере, 95%, или, по меньшей мере, 98% соединительных звеньев между различными остатками мономеров в полимерном полиамиде при расчете на совокупное количество соединительных звеньев, составляющее 100 процентов. Количество таких амидных соединительных звеньев, имеющихся в полимере, может находиться, например, в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 200 или от приблизительно 50 до приблизительно 150.

В еще одном аспекте полиамидный акцептор АА имеет активные метиленовые группы, такие как те, которые могут быть обнаружены в случае резонансной стабилизации метиленовой группы соседним атомом углерода sp^2-типа. Активные метиленовые группы содержат, например, атомы водорода аллильной группы и атомы водорода бензильной группы, в том числе те, которые присутствуют в следующей далее структуре, связанной с атомом углерода, продемонстрированным жирным шрифтом:



где R представляет собой атом водорода или алкильную группу. Таким образом, положение бензила соответствует атому углерода, непосредственно связанному с арильным кольцом. Данный атом углерода является в особенности реакционно-способным вследствие резонансной стабилизации бензильного радикала или катиона соседним атомом углерода sp^2-типа в арильном кольце. Арильным кольцом, например, могут являться фенильное кольцо или другое полициклическое ароматическое кольцо, такое как нафтильное. Предпочтительно, по меньшей мере, 50% аминовых остатков имеют активную метиленовую группу, такую как аллильная группа, оксиалкиленовый водород, или более предпочтительно, по меньшей мере, 50% аминовых остатков имеют группу атома бензильного водорода.

В еще одном другом аспекте полиамидные акцепторы АА содержат остатки адипиновой кислоты и м-ксилилендиамина. В одном аспекте полиамидные акцепторы АА, соответствующие изобретению, могут содержать остатки адипиновой кислоты в количествах, равных, например, по меньшей мере, приблизительно 50% (моль.), или, по меньшей мере, 60% (моль.), или, по меньшей мере, 70% (моль.), или, по меньшей мере, 80% (моль.) и доходящих вплоть до приблизительно 85% (моль.), или вплоть до 90% (моль.), или вплоть до 95% (моль.), или вплоть до 98% (моль.), или вплоть до 100% (моль.) при расчете на совокупное количество карбокислотных остатков в полиамиде, в сумме составляющее 100 молей.

В еще одном аспекте полиамидные акцепторы АА содержат остатки м-ксилилендиамина в количествах, равных, например, по меньшей мере, приблизительно 50% (моль.), или, по меньшей мере, 60% (моль.), или, по меньшей мере, 70% (моль.), или, по меньшей мере, 80% (моль.) и доходящих вплоть до приблизительно 85% (моль.), или вплоть до 90% (моль.), или вплоть до 95% (моль.), или вплоть до 98% (моль.), или вплоть до 100% (моль.), в каждом случае при расчете на совокупное количество аминовых остатков в полиамиде, составляющее 100% (моль.), при этом остальные аминовые остатки составляют остатки от одного или нескольких других аминов, таких как п-ксилилендиамин.

В еще одном другом аспекте полиамидные акцепторы АА могут включать сополимер, содержащий от приблизительно 80 до 100 мольных процентов остатков адипиновой кислоты и от приблизительно 80 до 100 мольных процентов остатков м-ксилилендиамина при расчете на совокупное количество карбокислотных остатков и совокупное количество аминовых остатков в полиамиде, каждое из которых составляет 100 мольных процентов. В еще одном дополнительном аспекте полиамидные акцепторы АА содержат от приблизительно 95 до 100 мольных

процентов остатков адипиновой кислоты и от приблизительно 90 до 100 мольных процентов остатков м-ксилилендиамина при расчете на совокупное количество карбокислотных остатков и совокупное количество аминовых остатков в полиамидном акцепторе АА, каждое из которых составляет 100 мольных процентов. В еще одном аспекте полиамидный акцептор АА может содержать повторяющиеся звенья поли(м-ксилиленадипамида) в количестве, равном, по меньшей мере, 60 мольным процентам, или, по меньшей мере, 75 мольным процентам, или, по меньшей мере, 80 мольным процентам, или, по меньшей мере, 85 мольным процентам, или, по меньшей мере, 90 мольным процентам, или, по меньшей мере, 95 мольным процентам, или, по меньшей мере, 96 мольным процентам, в каждом случае при расчете совокупное количество молей кислотных/аминовых звеньев в полиамиде, составляющее 100 мольных процентов.

В дополнение к остаткам адипиновой кислоты карбокислотные остатки полиамидных акцепторов АА могут содержать, например, вплоть до 20 мольных процентов, или вплоть до 10 мольных процентов, или вплоть до 5 мольных процентов, или вплоть до 2 мольных процентов одного или нескольких дополнительных карбокислотных остатков, содержащих, например, от 2 до 20 атомов углерода, например, одного или нескольких алифатических карбокислотных остатков, содержащих 7-12 атомов углерода, таких как остатки пимелиновой кислоты, пробковой кислоты, азелаиновой кислоты, себациновой кислоты, ундекандиовой кислоты, додекандиовой кислоты или 1,4-циклогександикарбоновой кислоты. В других аспектах карбокислотные остатки могут включать остатки изофталевой кислоты или терефталевой кислоты.

Аминовые остатки полиамидных акцепторов АА могут включать вплоть до 20 мольных процентов, или вплоть до 10 мольных процентов, или вплоть до 5 мольных процентов одного или нескольких дополнительных аминовых остатков, содержащих от 2 до 16 атомов углерода. Примеры включают п-ксилилендиамин, 1,2-бисаминометилциклогексан, гексаметилендиамин и их смеси.

Необходимо понимать то, что аминовый мономер, использующийся для получения полиамидных акцепторов АА, может быть не на 100% чистым и может включать побочные продукты реакции, при этом указанный аминовый мономер является преобладающим мономером. То же самое может быть сказано и в отношении карбокислотного мономера.

Полиамидные акцепторы АА изобретения, кроме того, могут содержать дополнительные соединительные звенья, например, имидов и амидинов.

Полиамидные акцепторы АА содержат, например,

(a) дикарбокислотные остатки адипиновой кислоты в количестве, равном, по меньшей мере, приблизительно 50% (моль.), или, по меньшей мере, 60% (моль.), или, по меньшей мере, 70% (моль.), или, по меньшей мере, 80% (моль.) и доходящем вплоть до приблизительно 85% (моль.), или вплоть до 90% (моль.), или вплоть до 95% (моль.), или вплоть до 98% (моль.), или вплоть до 100% (моль.), при этом остальные дикарбокислотные остатки включают остатки, например, изофталевой кислоты или терефталевой кислоты в количестве, доходящем вплоть до 5% (моль.), или вплоть до 40% (моль.), или вплоть до 30% (моль.), или вплоть до 20% (моль.), или вплоть до 10% (моль.), или вплоть до 5% (моль.), и их смеси, в каждом случае при расчете на совокупное количество дикарбокислотных остатков в полиамиде, в сумме составляющее 100 молей, и

(b) диаминовый остаток, включающий остатки м-ксилилендиамина в количествах,

равных, например, по меньшей мере, приблизительно 50% (моль.), или, по меньшей мере, 60% (моль.), или, по меньшей мере, 70% (моль.), или, по меньшей мере, 80% (моль.) и доходящих вплоть до приблизительно 85% (моль.), или вплоть до 90% (моль.), или вплоть до 95% (моль.), или вплоть до 98% (моль.), или вплоть до 100% (моль.), при этом остальные диаминовые остатки включают остатки одного или нескольких других диаминов, такие как остатки п-ксилилендиамина или гексаметилендиамина, в количестве, доходящем вплоть до 50% (моль.), или вплоть до 40% (моль.), или вплоть до 30% (моль.), или вплоть до 20% (моль.), или вплоть до 10% (моль.), или вплоть до 5% (моль.), в каждом случае при расчете на совокупное количество диаминовых остатков в полиамиде, составляющее 100% (моль.). Примеры включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: поли(м-ксилиленадипамид) (который в настоящем документе может быть описан как «MXD6»), сополи(м-ксилиленадипамид-изофталамид), поли(гексаметиленизофталамид), сополи(гексаметиленизофталамид-терефталамид), сополи(гексаметиленадипамид-изофталамид), сополи(гексаметиленадипамид-терефталамид), сополи(гексаметиленизофталамид-терефталамид) и тому подобное или их смеси. В особенности хорошо подходящие для использования полиамиды включают те, которые содержат остатки, содержащие атом бензильного водорода, например полиамиды, такие как поли(м-ксилиленадипамид), сополи(м-ксилиленизофталамид-терефталамид), сополи(м-ксилиленадипамид-изофталамид) и их смеси.

На среднечисленную молекулярную массу полиамидного акцептора АА каких-либо конкретных ограничений не накладывают. Среднечисленная молекулярная масса (Mn) может быть равна, например, по меньшей мере, приблизительно 1000 и доходить, например, вплоть до приблизительно 45000. В альтернативном варианте значение Mn полимерного полиамида может быть равно, по меньшей мере, 2500, или, по меньшей мере, 3500, или, по меньшей мере, 5000 и доходить вплоть до приблизительно 7000, или вплоть до приблизительно 12000, или вплоть до приблизительно 25000. При желании могут быть использованы низкомолекулярные полиамиды при молекулярной массе в диапазоне от приблизительно 200, или от 300, или от 500, или от 1000 вплоть до приблизительно 12000, или от 2000 до 10000, или от 2500 до 7000. Как полагают заявители, в случае важности оптической прозрачности полимерной смеси прохождению света в меньшей степени может препятствовать использование низкомолекулярных полиамидов.

Полиамидные акцепторы АА включают те, которые описываются в публикации патентной заявки США № 2006/0180790, во всей своей полноте посредством ссылки, включенной в настоящий документ. Например, полиамидные акцепторы АА могут содержать адипиновую кислоту, сконденсированную с двумя монофункциональными или дифункциональными аминами, например, содержащими атом бензильного водорода, так, как в случае бензиламина. Мономеры могут быть идентичными или различными. В альтернативном варианте низкомолекулярные полиамиды могут содержать м-ксилилендиамин, сконденсированный с двумя монофункциональными или дифункциональными мономерами, такими как карбоновые кислоты (например, муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая кислота, бензойная) или хлорангидрид кислоты. Мономеры могут быть идентичными или различными. Молекулярная масса таких молекул отчасти будет зависеть от того, будут ли мономеры монофункциональными или дифункциональными, то есть от того, будут ли мономеры иметь соединяющие группы, предназначенные для введения в

последующую реакцию с дополнительными мономерами.

В одном аспекте изобретения композиция полимерного сложного полиэфира может быть лишена полиамида, который является эффективным для акцептирования АА, будучи добавленным во время полимеризации в фазе расплава до отверждения или который добавляют в любой позиции до размещения полимерного сложного полиэфира в транспортном контейнере, или который добавляют в любой позиции до повторного плавления композиции для изготовления изделия, а в еще одном аспекте композиция сложного полиэфира лишена любого полимера, добавленного во время фазы расплава до отверждения, который является элективным для акцептирования АА.

Продукт, полученный в фазе расплава, перерабатывают до получения желательной формы, такой как аморфные частицы. На форму частиц полимерного сложного полиэфира ограничений не накладывают, и она может включать дисперсные частицы правильной или неправильной формы без ограничения их размеров, в том числе звезды, сферы, сфероиды, глобоиды, гранулы цилиндрической формы, обычные гранулы, пластинки и любую другую форму, но частицы отличаются от листа, пленки, преформ, прядей или волокон.

На среднечисленную массу (не нужно путать со среднечисленной молекулярной массой) частиц каких-либо конкретных ограничений не накладывают. Например, частицы могут иметь среднечисленную массу, равную, по меньшей мере, 0,10 г на 100 частиц или большую чем 1,0 г на 100 частиц и доходящую вплоть до приблизительно 100 г на 100 частиц.

На способ отверждения полимерного сложного полиэфира, полученного по способу получения в фазе расплава, ограничений не накладывают. Например, расплавленный полимерный сложный полиэфир, полученный в фазе расплава, может быть направлен через экструзионную головку или просто подвергнут резке или направлен через экструзионную головку с последующей резкой расплавленного полимера. В качестве движущей силы для продавливания расплавленного полимерного сложного полиэфира через экструзионную головку может быть использован шестеренчатый насос. Вместо использования шестеренчатого насоса расплавленный полимерный сложный полиэфир может быть подан в одно- или двухчервячный экструдер и экструдирован через экструзионную головку, необязательно при температуре в сопле экструдера, равной 190°C или более. Сразу после перепускания через экструзионную головку полимерный сложный полиэфир может быть вытянут в пряди, введен в контакт с охлаждающей текучей средой и подвергнут резке на гранулы, или полимер может быть гранулирован на выходе из экструзионной головки, необязательно под водой. Расплав полимерного сложного полиэфира перед резкой необязательно отфильтровывают для удаления частиц, превышающих заданный размер. Могут быть использованы любые обычные способ и аппарат для горячего гранулирования или дробления, включая нижеследующие, но не ограничиваясь только этими: дробление, гранулирование прядей и гранулирование прядей (с принудительной подачей), аппараты для измельчения на пластинки, водокольцевые грануляторы, грануляторы с горячей поверхностью, подводные грануляторы и центробежные грануляторы.

На способ и аппарат, использующиеся для кристаллизации полимерного сложного полиэфира, ограничений не накладывают, и сюда включается термическая кристаллизация в газе или жидкости. Кристаллизация может протекать в емкости с механическим перемешиванием; псевдоожиженном слое; слое, перемешиваемом

движением текучей среды; неперемешиваемых емкости или трубе; при кристаллизации в жидкой среде выше T_g полимерного сложного полиэфира, предпочтительно при температуре в диапазоне от 140°C до 190°C; или по любому другому способу, известному на современном уровне техники. Кроме того, полимер может быть подвергнут деформационно-ннду цированной кристаллизации. Полимер также может быть подан в кристаллизатор при температуре полимера, меньшей, чем его T_g (температура стеклования), или может быть подан в кристаллизатор при температуре полимера, большей, чем его T_g. Например, расплавленный полимер из реактора полимеризации в фазе расплава может быть подан через пластину экструзионной головки и подвергнут резке под водой, а после этого непосредственно подан в реактор подводной термической кристаллизации, где полимер подвергают кристаллизации под водой. В альтернативном варианте расплавленный полимер может быть подвергнут резке, оставлен для охлаждения до температуры, меньшей, чем его T_g, а после этого подан в аппарат для подводной термической кристаллизации или любой другой подходящий для использования кристаллизационный аппарат. Или же расплавленный полимер может быть подвергнут резке по любому обычно использующемуся способу, оставлен для охлаждения до температуры, меньшей, чем его T_g, необязательно отправлен на хранение, а после этого закристаллизован.

Одна предпочтительная методика отверждения объединяет резку с кристаллизацией, не допуская того, чтобы тепловая энергия, придаваемая полимеру при получении в фазе расплава, приводила бы к уменьшению температуры ниже значения T_g до того, как полимер будет как разрезан, так и закристаллизован, по меньшей мере, до 20%-ной степени кристалличности. В одной объединенной методике отверждения расплавленный полимерный сложный полиэфир направляют через экструзионную головку, подвергают резке на пластине экструзионной головки под водой при высокой температуре и более чем атмосферном давлении, вычищают из режущего устройства под действием горячей воды через серию труб для получения времени пребывания, обеспечивающего протекание термической кристаллизации частиц в горячей жидкой воде при температуре, большей, чем T_g полимера, а предпочтительно при температуре в диапазоне приблизительно от 130 до 180°C, после чего воду от закристаллизованных частиц отделяют, а частицы высушивают. В еще одной объединенной методике отверждения расплавленный полимерный сложный полиэфир подвергают резке под водой, частицы после резки немедленно отделяют от жидкой воды, частицы высушивают, и в то время, пока частицы будут все еще горячими, и до уменьшения температуры частиц до менее чем T_g полимера, а желательно в то время, пока температура частиц будет большей, чем 140°C, частицы направляют из сушилки на поверхность или в емкость, которые позволяют частицам сформировать подвижный слой при высоте слоя, достаточной для того, чтобы скрытая теплота в частицах привела бы к кристаллизации частиц, предпочтительно без приложения внешнего воздействия нагревающей среды или средств увеличения давления. Данную методику также называют кристаллизацией под действием скрытой теплоты, а способ коммерчески доступен в компании Brookman Kreyenborg GmbH.

Степень кристалличности необязательно составляет, по меньшей мере, 30%, или, по меньшей мере, 35%, или, по меньшей мере, 40%. В способе прямой этерификации продукты, получаемые в фазе расплава, предпочтительно получают в результате добавления к фазе расплава катализатора поликонденсации, состоящего только из титансодержащего соединения (соединений). Таким образом, полимерные сложные полиэфиры, полученные в фазе расплава и характеризующиеся низкой или

приемлемой степенью образования АА, могут быть выделены и поданы в установку по переработке без необходимости прибегать к увеличению их молекулярной массы в твердом состоянии. В результате получения в фазе расплава продукта, характеризующегося высоким значением It.V., стадия твердофазной реакции может быть совершенно исключена. Твердофазную реакцию обычно используют для увеличения молекулярной массы (и значения It.V.) у гранул в твердом состоянии, обычно, по меньшей мере, на 0,05 единицы значения It.V., а более часто на величину в диапазоне от 0,1 до 0,5 единицы значения It.V.

В области применения, требующей очень низкого уровня содержания АА (например, меньшего чем приблизительно 3 ч./млн), для частиц полимерного сложного полиэфира, полученных при использовании способа получения только в фазе расплава изобретения, может потребоваться удаление избыточного свободного АА. В одном аспекте частицы полимерного сложного полиэфира, характеризующиеся очень низким уровнем содержания свободного ацетальдегида (например, меньшим чем 3 ч./млн), получают в результате исключения остаточного ацетальдегида после поликонденсации в фазе расплава. Таким образом, сразу после получения частиц по способу получения в фазе расплава уровень содержания остаточного ацетальдегида, присутствующего в частицах, уменьшают по обычному способу или по способу, описанному далее. Количество остаточного ацетальдегида в твердых частицах уменьшают по методикам, отличным от способов твердофазной полимеризации, которые являются дорогостоящими и в результате приводят к значительному увеличению молекулярной массы. В желательном случае уровень содержания остаточного ацетальдегида в твердых частицах уменьшают в твердом состоянии до уровня содержания, равного приблизительно 10 ч./млн или менее, или 8 ч./млн или менее, или 6 ч./млн или менее, или 4 ч./млн или менее без увеличения значения It.V. у частиц более чем на 0,03 дл/г. В данном аспекте частицы не подвергают повторному плавлению и отгонке летучих соединений для уменьшения уровня содержания в них ацетальдегида, не подвергают частицы и воздействию методик твердофазной полимеризации, которые в результате приводили бы к увеличению значения It.V. у частиц более чем на приблизительно 0,03 дл/г. В еще одном другом аспекте уровень содержания остаточного ацетальдегида в твердых частицах уменьшают до уровня содержания, равного приблизительно 5 ч./млн или менее. В еще одном дополнительном аспекте уровень содержания остаточного ацетальдегида в твердых частицах уменьшают до уровня содержания, равного 2 ч./млн или менее.

Подходящей для использования является любая обычная методика уменьшения уровня содержания ацетальдегида в частицах, предпочтительно отличная от методик твердофазной полимеризации, или отличная от повторного плавления/отгонки летучих соединений, или отличная от добавления полиамида или добавления полимерного акцептора АА или другого вещества, которое связывает АА. Таким образом, композиция полимерного сложного полиэфира может характеризоваться уровнем содержания АА 10 ч./млн без использования методик твердофазной полимеризации и до повторного плавления и без добавления полиамида или полимерного акцептора АА или другого вещества, которое связывает АА, или в отсутствие любого из вышеупомянутых условий. Например, походящей для использования являлась бы вакуумная методика, описанная как часть получения образца для испытания на степень образования АА; однако в более крупном масштабе заменой печи стала бы емкость.

Еще одной методикой уменьшения уровня содержания ацетальдегида в твердых

частицах без увеличения их молекулярной массы более чем на 0,03 дл/г в настоящем документе считается десорбирование ацетальдегида, что описывается в документе US 2006/0047103, во всей своей полноте посредством ссылки включенном в настоящий документ. По данному способу уровень содержания остаточного ацетальдегида в частицах уменьшают в результате введения частиц в емкость для получения в емкости слоя частиц и введения слоя в контакт с потоком газа, вводимым при расходе газа, не превышающем 0,15 СКФМ (4,25 стандартного литра в минуту) на один фунт (0,454 кг) частиц в час, и отбора из емкости конечных частиц, содержащих пониженное количество остаточного ацетальдегида.

В операции газового десорбирования в контакт с частицами полимерного сложного полиэфира вводят газ, такой как воздух или инертный газ, такой как азот, либо прямоточно, либо противоточно, предпочтительно противоточно, по отношению к потоку частиц в емкости в рамках непрерывного или периодического способа, предпочтительно непрерывного способа. На температуру газа, вводимого в емкость десорбирования АА, каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и она может находиться в диапазоне от температуры окружающей среды до приблизительно 180°C, но предпочтительно от температуры окружающей среды до приблизительно 70°C, или вплоть до 50°C, или вплоть до 40°C или составлять приблизительно температуру окружающей среды. Температура газа, покидающего емкость десорбирования, будет приближаться к температуре гранул, введенных в емкость. Таким образом, в случае введения частиц при 100°C температура газа на выходе будет составлять приблизительно 100°C ± 20°C. Температура газа, покидающего емкость, не должна превышать температуру, при которой молекулярная масса частиц в твердом состоянии увеличивалась бы более чем на приблизительно 0,03 дл/г. Время пребывания частиц зависит от начального уровня содержания остаточного АА, температуры газа и соотношения масса частиц/газ, но в общем случае время пребывания находится в диапазоне от 0,5 часа до 30 часов. Состав газа может включать, например, азот, диоксид углерода или воздух окружающей среды. В случае значительного уменьшения значения It.V. и/или значительного ухудшения окраски твердых частиц сложного полиэфира при десорбировании в воздухе при заданной температуре предпочтительным может оказаться использование в качестве газовой композиции азота или другого инертного газа. В еще одном аспекте воздух может быть использован при более низкой температуре десорбирования. Высушивание газа не требуется, поскольку функция газа заключается не в высушивании гранул, а в десорбировании из гранул остаточного АА. Однако при желании газ может быть и высушенным.

На эффективность десорбирования АА в сушилке, питающей экструдер для изготовления изделия, влияние будут оказывать температура сушилки, расход газа, тип влагопоглотителя и время пребывания. Несмотря на возможность проведения газового десорбирования ацетальдегида также и в сушилке, питающей экструдер для изготовления изделия, в сушилку предпочитается подавать частицы полимера, уже содержащие 2 ч./млн или менее остаточного ацетальдегида, что позволяет уменьшить расход газа, использующегося в сушилке, и/или улучшить качество изделий, получаемых из экструдера. Кроме того, в способе десорбирования АА для десорбирования АА из частиц сухой газ не требуется, в то время как в способе высушивания через частицы циркулирует поток высушенного воздуха, главным образом для уменьшения влаги на или в частицах, где одновременное удаление АА является вторичным преимуществом. Таким образом, в способе десорбирования АА в

качестве десорбирующей среды может быть использован и предпочтительно используется газ окружающей среды.

Таким образом, в одном аспекте для увеличения эффективности десорбирования АА частицы изобретения, характеризующиеся значением It.V., равным, по меньшей мере, 0,069 дл/г, и степенью кристалличности в диапазоне, например, от приблизительно 20% до приблизительно 55% и уровнем содержания остаточного ацетальдегида, равным, например, по меньшей мере, приблизительно 3 ч./млн или большим чем 10 ч./млн, или большим чем 20 ч./млн, или большим чем 30 ч./млн, или большим чем 40 ч./млн, подают в емкость, предпочтительно через верхнее днище емкости, в виде горячих частиц (например, при температуре в диапазоне от приблизительно 100°C до приблизительно 180°C). Горячие частицы образуют слой частиц, протекающих под действием силы тяжести в направлении нижнего днища емкости при одновременном противоточном циркулировании через слой потока газа, такого как воздух окружающей среды или азот, при этом упомянутый газ вводят в емкость при температуре в диапазоне от приблизительно условий окружающей среды до приблизительно 70°C или от приблизительно условий окружающей среды до приблизительно 40°C, что, тем самым, уменьшает уровень содержания остаточного АА в и/или на частицах, введенных в емкость. Частицы отбирают из емкости по истечении приблизительно от 0,5 до 30 часов после их введения в противоточный поток газа. Несмотря на возможность создания в емкости избыточного давления предпочтительно избыточного давления не создают за исключением случая создания давления потоком газа. В желательном случае емкость эксплуатируют при приблизительно 0-5 фунт/дюйм^2 (изб.) (0-34,5 кПа (изб.)) или при давлении окружающей среды.

Уровень содержания остаточного ацетальдегида, присутствующего на подвергнутых десорбированию частицах, то есть на частицах, покидающих процесс десорбирования, составляет, например, приблизительно 10 ч./млн или менее, или 7 ч./млн или менее, или 5 ч./млн или менее, или 3 ч./млн или менее, или 2 ч./млн или менее, или 1,5 ч./млн или менее. Уровень содержания остаточного ацетальдегида, присутствующего на частицах, подаваемых в емкость десорбирования после получения в результате поликонденсации в фазе расплава, в общем случае составляет приблизительно 3 ч./млн или более, или, по меньшей мере, 5 ч./млн, или, по меньшей мере, 10 ч./млн, или, по меньшей мере, 20 ч./млн, или, по меньшей мере, 25 ч./млн, или, по меньшей мере, 30 ч./млн, или, по меньшей мере, 40 ч./млн. В еще одном аспекте разница между уровнями содержания свободного ацетальдегида у гранул, поступающих в емкость десорбирования, и гранул, покидающих емкость, составляет, например, по меньшей мере, приблизительно 5 ч./млн, или, по меньшей мере, 10 ч./млн, или, по меньшей мере, 20 ч./млн или более, или, по меньшей мере, 30 ч./млн или более.

Газ может быть введен в емкость по любому обычно использующемуся способу, такому как при использовании газодувки, вентиляторов, насосов и тому подобного. Газ может протекать прямоточно или противоточно или перекрестно по отношению к потоку частиц через емкость. Предпочтительный поток газа через слой частиц является противоточным по отношению к потоку частиц через слой. Газ может быть введен в любой желательной позиции на емкости, эффективной для уменьшения уровня содержания ацетальдегида в частицах, покидающих емкость, в сопоставлении с тем, что имеет место для частиц, подаваемых в емкость. Предпочтительно позиция введения газа расположена в нижней половине высоты слоя в емкости, а более предпочтительно в нижней 1/4 высоты слоя. Газ протекает, по меньшей мере, через

часть слоя частиц, предпочтительно, по меньшей мере, через 50% (об.) слоя, более предпочтительно, по меньшей мере, через 75% объема слоя частиц. Газом, подходящим для использования в изобретении, могут являться, например, воздух, диоксид углерода и азот. Некоторые газы являются более предпочтительными, чем другие вследствие легкой доступности и низкой стоимости. Например, использование воздуха, а не азота привело бы к значительному улучшению эксплуатационных расходов. Как представлялось, использование газообразного азота потребовалось бы в тех операциях, при которых поток горячего газа перепускают слой частиц при температурах, больших чем 180°C, так, как в предварительном подогревателе или реакторе твердофазной реакции, поскольку азот является инертным по отношению к окислительным реакциям, которые приводят в результате к изменению окраски гранул и которые в противном случае протекали бы между многими полимерными сложными полиэфирами и кислородом в воздухе окружающей среды. Однако в результате выдерживания низкой технологической температуры, такой чтобы температура газа, покидающего емкость, не превышала бы 190°C, изменение окраски частиц сводится к минимуму. В одном аспекте газ содержит менее чем приблизительно 90% (об.) азота, или менее чем 85% (об.) азота, или менее чем 80% (об.) азота. В еще одном аспекте газ содержит кислород в количестве, равном 17,5% (об.) или более. В еще одном аспекте предпочтительным является использование воздуха при составе окружающей среды (при составе воздуха, соответствующем месту нахождения предприятия, на котором размещается емкость) или воздуха, который не разделен и не очищен. В еще одном другом аспекте воздух окружающей среды подают через впускное отверстие для газа. Несмотря на возможность высушивания газа при желании газ высушивать не требуется, поскольку цель заключается в удалении из частиц ацетальдегида.

Подходящей для использования является любая емкость, вмещающая частицы и обеспечивающая ввод в емкость и вывод из емкости подаваемых газа и частиц. Например, предлагается емкость, имеющая, по меньшей мере, впускное отверстие для газа и впускное отверстие для частиц полимерного сложного полиэфира, выпускное отверстие для газа и выпускное отверстие для конечных частиц. Емкость предпочтительно изолируют для сохранения тепла. Впускное отверстие для газа и выпускное отверстие для конечных частиц в желательном случае располагают ниже выпускного отверстия для газа и впускного отверстия для частиц, предпочтительно выпускное отверстие для газа и впускное отверстие для частиц располагаются вблизи верха емкости, а впускное отверстие для газа и выпускное отверстие для конечных частиц располагаются вблизи низа емкости. В желательном случае газ вводят в слой в емкости в позиции приблизительно 1/2 или более желательно приблизительно в позиции нижней 1/4 высоты слоя в емкости. Частицы предпочтительно вводятся в верх емкости и перемещаются под действием силы тяжести к низу емкости, в то время как газ предпочтительно протекает противоточно по отношению к направлению потока частиц. Частицы собираются в емкости, образуя слой частиц, и частицы медленно опускаются по длине емкости под действием силы тяжести до выпускного отверстия для конечных частиц в низу емкости. На высоту слоя ограничений не накладывают, но предпочтительно она представляет собой по существу постоянную высоту в непрерывном способе и составляет, по меньшей мере, 75% высоты емкости, содержащей частицы в зоне десорбирования. Емкость предпочтительно характеризуется аспектным соотношением L/D, равным, по меньшей мере, приблизительно 2 или, по меньшей мере, 4 или, по меньшей мере, 6. Несмотря на

возможность реализации способа в периодическом или полупериодическом режиме, при которых при неперетекании частиц поток газа через слой частиц можно перепускать в любом направлении, способ предпочтительно является непрерывным, при котором при вводе частиц в емкость поток частиц непрерывно перетекает от впускного отверстия для частиц к выпускному отверстию для конечных частиц.

Подходящим для использования расходом газа, вводимого в емкость и проходящего, по меньшей мере, через часть слоя частиц, является тот, который будет достаточным для уменьшения количества остаточного ацетальдегида на частицах, покидающих емкость, в сопоставлении с тем, что имеет место для частиц, вводимых в емкость. Например, на каждый один (1) фунт (0,454 кг) частиц, загружаемых в емкость в час, подходящие для использования расходы газа, вводимого в емкость, составляют, по меньшей мере, приблизительно 0,0001 стандартного кубического фута в минуту (SCFM, СКФМ) (0,00283 стандартного литра в минуту) или, по меньшей мере, 0,001 СКФМ (0,0283 стандартного литра в минуту) или, по меньшей мере, 0,005 СКФМ (0,1416 стандартного литра в минуту). Подходящими для использования, но не обязательными также являются и высокие расходы, и расход газа должен выдерживаться достаточно низким во избежание излишнего потребления энергии в газовых насосах, вентиляторах или газодувках. Кроме того, излишнее охлаждение частиц или высушивание частиц нежелательны, поскольку достижение любой одной из двух или обеих данных целей обычно требует использования высоких расходов газа. В дополнение к этому, в случае возникновения значительного охлаждения скорость десорбирования АА может замедлиться, то есть при меньших температурах может потребоваться больше времени для достижения того же самого уровня содержания остаточного АА в конечных частицах. Расход газа предпочтительно не является сколько-нибудь большим чем приблизительно 0,15 СКФМ (4,25 стандартного литра в минуту), или не является большим чем 0,10 СКФМ (2,83 стандартного литра в минуту), или не является большим чем 0,05 СКФМ (1,416 стандартного литра в минуту), или даже не является большим чем 0,01 СКФМ (0,283 стандартного литра в минуту) для каждого одного (1) фунта (0,454 кг) загруженных частиц в час.

Оптимальные технологические условия, обеспечивающие сведение к минимуму прохождения реакций окисления, изменения окраски, выдерживание значения It.V. у частиц и удаление ацетальдегида при одновременном сохранении низких производственных затрат, заключаются во введении газа при температуре окружающей среды, в подаче частиц при температуре в диапазоне от приблизительно 150°C до приблизительно 170°C в вертикальную цилиндрическую емкость при расходе газа в диапазоне от приблизительно 0,002 СКФМ (0,0566 стандартного литра в минуту) до приблизительно 0,009 СКФМ (0,255 стандартного литра в минуту) на 1 фунт/час (0,454 кг/час) ПЭТФ. Размер емкости таков, чтобы время пребывания гранул в среднем находилось бы в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 24 часов.

В результате использования способа настоящего изобретения могут быть получены полимеры, характеризующиеся подходящим высоким значением It.V., за относительно короткие совокупные технологические времена или за подобные технологические времена, но при более мягких температурах, и может быть получен продукт на основе сложного полиэфира, например, в форме гранул, который не только не требует затрат и увеличенного технологического времени на проведение твердофазной реакции, но также и содержит меньше АА и образует меньше АА во время переработки в будущем. В случае желательности полимеров, характеризующихся еще более высоким

значением It.V., молекулярная масса может быть дополнительно увеличена в результате проведения твердофазной реакции. Хотя данная дополнительная технологическая стадия, действительно, требует дополнительных времени и затрат, это отчасти компенсируется уменьшением совокупного времени полимеризации в фазе расплава. Кроме того, твердофазная реакция будет дополнительно уменьшать уровень содержания АА.

В дополнение к этому к расплаву могут быть добавлены определенные добавки, которые окрашивают полимер. В одном аспекте для уменьшения значения b* у получающегося в результате в фазе расплава продукта на основе полимерного сложного полиэфира к расплаву добавляют тонер, окрашивающий в синий цвет. Такие окрашивающие в синий цвет добавки включают синие неорганические и органические тонеры. В дополнение к этому, для регулирования значения цвета a* также могут быть использованы и красные тонеры. Могут быть использованы органические тонеры (например, синий и красный органические тонеры), такие как те тонеры, которые описываются в патентах США №№ 5372864 и 5384377, которые во всей своей полноте посредством ссылки включаются в настоящий документ. Органические тонеры могут быть поданы в виде композиции предварительной смеси. Композиция предварительной смеси может представлять собой беспримесную смесь красного и синего соединений, или композиция может быть предварительно растворена или суспендирована в одном из материалов исходного сырья для получения сложного полиэфира (например, в этиленгликоле).

Совокупное количество добавленных компонентов тонера зависит от величины собственной желтой окраски сложного полиэфира основы и от эффективности тонера. В общем случае используют концентрацию объединенных органических компонентов тонеров, доходящую вплоть до приблизительно 15 ч./млн, и минимальную концентрацию, равную приблизительно 0,5 ч./млн. Совокупное количество добавки, окрашивающей в синий цвет, обычно находится в диапазоне от приблизительно 0,5 до приблизительно 10 ч./млн.

Тонеры могут быть добавлены в зону этерификации или в зону поликонденсации. В одном аспекте тонеры добавляют в зону этерификации или на ранние стадии зоны поликонденсации, такие как в реакторе форполимеризации. В особенности это верно в случае суспендирования тонеров в этиленгликоле и в случае уменьшения давлений по мере прохождения через зону поликонденсации.

Полимерные сложные полиэфиры изобретения и преформы для бутылок, изготовленные из данных полимеров, могут содержать добавку, способствующую повторному нагреванию, таким образом, характеризуясь улучшенной скоростью повторного нагревания, выражаемой через температуру улучшения повторного нагревания (ТУПН) у преформы для бутылки на двадцать унций (591 $см^3$) в сопоставлении с контрольным образцом, не содержащим добавки, способствующей повторному нагреванию. Таким образом, в различных аспектах температура улучшения повторного нагревания (ТУПН) у преформы для бутылки на двадцать унций (591 $см^3$) в случае полимерных сложных полиэфиров, соответствующих заявленному изобретению и содержащих добавки, способствующие повторному нагреванию, может находиться в диапазоне от приблизительно 0,1°C до приблизительно 11°C или от 1°C до 11°C.

Добавка, способствующая повторному нагреванию и использующаяся в полимерном сложном полиэфире, будет зависеть от конкретной области применения, желательного уменьшения времени повторного нагревания и допустимого уровня

уменьшения значений a* и b* от нуля совместно со смещением значений светлоты L* от 100. Максимальное количество добавки, способствующей повторному нагреванию, может быть ограничено одним или несколькими условиями, выбираемыми из желательной скорости повторного нагревания или выдерживания значений L*, a*, b* и других характеристик окраски, которые могут варьироваться в зависимости от областей применения или требований потребителей. О влиянии добавки, способствующей повторному нагреванию, на окраску полимерного сложного полиэфира можно судить при использовании трехкоординатной цветовой шкалы, такой как шкала CIE L*a*b*. Значение L* находится в диапазоне от 0 до 100 и измеряет переход от темного к светлому. Значение a* измеряет переход от красного к зеленому, при этом положительные значения соответствуют красному, а отрицательные значения соответствуют зеленому. Значение b* измеряет переход от желтого к синему, при этом желтое соответствует положительным значениям, а синее соответствует отрицательным значениям.

Теория и практика измерения цвета более подробно обсуждается в работе *Principles of Color Technology*, pp. 25-66 by Fred W. Billmeyer, Jr., John Wiley & Sons, New York (1981), посредством ссылки включенной в настоящий документ.

Значения L* у полимерных сложных полиэфиров, измеренные у преформ для бутылок на двадцать унций (591 $см^3$), в общем случае должны быть большими, чем 60, более предпочтительно равными, по меньшей мере, 65, а еще более предпочтительно, по меньшей мере, 70. Указание конкретного значения светлоты L* подразумевает не фактическое использование преформы, имеющей конкретную толщину поперечного сечения боковой стенки, а только то, что в случае измерения значения L* фактически использующийся полимерный сложный полиэфир для целей испытания и оценки значения L* у полимерного сложного полиэфира будут подвергать литьевому формованию для изготовления преформы, имеющей толщину 0,154 дюйма (3,91 мм).

Окраску желательного полимерного сложного полиэфира, измеренную у преформ для бутылок на двадцать унций (591 $см^3$), имеющих номинальную толщину поперечного сечения боковой стенки 0,154 дюйма (3,91 мм), в общем случае указывают в виде значения координаты a* предпочтительно в диапазоне от приблизительно минус 2,0 до приблизительно плюс 0,5 или от приблизительно минус 2,0 до приблизительно плюс 0,1. Что касается значения координаты b*, то в общем случае желательно изготовить преформу для бутылки, характеризующуюся значением координаты b* в диапазоне от минус 3,0 или от минус 1,5 до положительного значения, меньшего чем плюс 5,0, или меньшего чем плюс 4,0, или меньшего чем плюс 3,8, или меньшего чем 2,6.

В еще одном другом аспекте изобретения предлагается бутылка для напитка, изготовленная из преформы, содержащей полимерный сложный полиэфир изобретения, где преформа характеризуется значением ТУПН, равным 5°C или более, и значением L*, равным 60 или более.

В еще одном другом аспекте изобретения предлагается бутылка для напитка, изготовленная из преформы, содержащей полимерный сложный полиэфир изобретения, где преформа характеризуется значением ТУПН, равным 5°C или более, и значением L*, равным 60 или более.

В различных других аспектах предлагаются полимерные сложные полиэфиры вне зависимости от формы, выбираемой из расплава, гранул, листов, преформ и/или бутылок, которые содержат добавку, способствующую повторному нагреванию, и где преформы, изготовленные из полимерных сложных полиэфиров, характеризуются

значением L* у преформы, равным 70 или более, или 79 или более, или даже 80 или более, и значением ТУПН, равным 10°С, или, по меньшей мере, 5°С, или, по меньшей мере, 3°С.

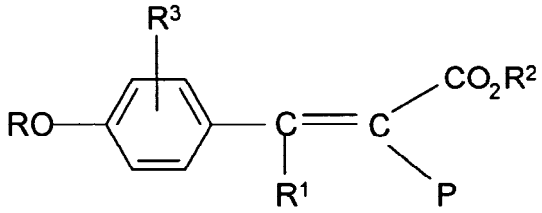
Добавки, способствующие повторному нагреванию и добавляемые к полимерным сложным полиэфирам изобретения, включают, например, активированный уголь, технический углерод, металлическую сурьму, олово, медь, серебро, золото, палладий, платину, магнитный железняк и тому подобное, а также красители, поглощающие в ближней инфракрасной области, включающие нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: те, которые описываются в патенте США 6197851, который посредством ссылки включается в настоящий документ. В еще одном аспекте изобретения в качестве добавки, способствующей повторному нагреванию, могут быть добавлены частицы нитрида титана в любой позиции во время полимеризации для получения полимерных ПЭТФ или после этого, в том числе в зону этерификации, в зону поликонденсации, состоящую из зоны форполимера и завершающей зоны, в зону или перед зоной гранулирования и в любой позиции в промежутке между данными зонами. Частицы нитрида титана также могут быть добавлены и к гранулам, полученным по твердофазной реакции, при покидании ими реактора проведения твердофазной реакции. Кроме того, частицы нитрида титана могут быть добавлены к гранулам ПЭТФ в комбинации с другим исходным сырьем, подаваемым в литьевую машину, или могут быть поданы в литьевую машину отдельно. Для обеспечения прозрачности частицы могут быть добавлены в фазу расплава или в литьевую машину без отверждения композиции сложного полиэфира и выделения ее в виде гранул. Таким образом, частицы также могут быть добавлены в способ с подачей расплава в форму в любой позиции способа изготовления преформ. В каждом случае в позиции добавления частицы могут быть добавлены в виде порошка без примесей или в жидкости, или в полимерном концентрате и могут быть добавлены к ПЭТФ, не бывшему в употреблении или отправленному на переработку для вторичного использования, или добавлены в виде полимерного концентрата при использовании ПЭТФ, не бывшего в употреблении или отправленного на переработку для вторичного использования, в качестве носителя на основе полимерного ПЭТФ.

Оксид железа, который предпочтительно представляет собой магнитный железняк, используют в очень тонкодисперсной форме, например, с размерами в диапазоне от приблизительно 0,01 до приблизительно 200 мкм, предпочтительно от приблизительно 0,1 до приблизительно 10,0 мкм, а наиболее предпочтительно от приблизительно 0,2 до приблизительно 5,0 мкм. Подходящие для использования формы магнитного железняка включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: магнетит и маггемит. Также может быть использован и железный сурик. Такие оксиды описываются, например, на страницах 323-349 работы Pigment Handbook, Vol. 1, copyright 1973, John Wiley & Sons, Inc.

Конкретные добавки, способствующие повторному нагреванию, а также другие добавки (например, полимеры, такие как поликарбонат и PCR), введенные в полимерный сложный полиэфир основы изобретения, могут оказывать сильное влияние на окраску полимерных сложных полиэфиров и продуктов, изготовленных из данных полимерных сложных полиэфиров изобретения. Для исправления данного цветового сдвига может потребоваться корректировка количества окрашивающего вещества (веществ) (также называемого в настоящем документе «тонером»), что позволит получить полимерные сложные полиэфиры и соответствующие продукты, удовлетворяющие требованиям в области конечного применения.

К композиции настоящего изобретения могут быть добавлены и другие компоненты, улучшающие эксплуатационные характеристики полимерного сложного полиэфира. Например, могут быть включены добавки, способствующие кристаллизации, модификаторы ударопрочности, поверхностные смазки, добавки, способствующие извлечению контейнера из уложенного в штабель пакета, антиоксиданты, поглотители ультрафиолетового излучения, окрашивающие вещества, зародышеобразователи, другие добавки, улучшающие скорость повторного нагревания, добавки к клейким бутылкам, такие как тальк, и наполнители и тому подобное.

Композиции настоящего изобретения необязательно могут дополнительно содержать одно или несколько УФ-поглощающих соединений, относящихся к типу, описанному в документе US 4617374, во всей своей полноте посредством ссылки включенному в настоящий документ. Один пример включает УФ-поглощающие соединения, которые ковалентно связаны с молекулой сложного полиэфира в качестве либо сомономера, либо боковой группы, либо концевой группы. Подходящие для использования УФ-поглощающие соединения являются термостойкими при температурах переработки сложного полиэфира, поглощают в диапазоне от приблизительно 320 нм до приблизительно 380 нм и являются трудноэкстрагируемыми или неэкстрагируемыми из упомянутого полимерного сложного полиэфира. УФ-поглощающие соединения предпочтительно допускают менее чем приблизительно 20%, или менее чем приблизительно 10%, пропускания УФ-света, имеющего длину волны 370 нм, через стенку бутылки, имеющую толщину в 12 милов (305 микронов). Подходящие для использования химически реакционно-способные УФ-поглощающие соединения включают замещенные метиновые соединения, описывающиеся формулой



где:

R представляет собой водород, алкил, замещенный алкил, арил, замещенный арил, циклоалкил, замещенный циклоалкил или алкенил или полиоксиалкиленовую цепь, такую как у полиоксиэтиленовых или полиоксипропиленовых полимеров, при этом каждый в полимерной цепи необязательно содержит некоторые оксипропиленовые или оксиэтиленовые звенья в виде блочного или статистического сополимера, причем полиоксиалкиленовая цепь имеет среднечисленную молекулярную массу в диапазоне от 500 до 10000;

R^1 представляет собой водород или группу, такую как алкил, арил или циклоалкил, при этом все данные группы могут быть замещенными;

R^2 представляет собой любой радикал, который не препятствует конденсации со сложным полиэфиром, такой как водород, алкил, замещенный алкил, аллил, циклоалкил или арил;

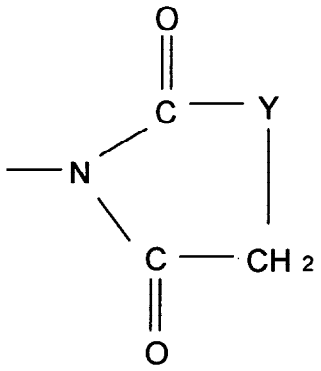
R^3 представляет собой водород или 1-3 заместителя, выбираемые из алкила, замещенного алкила, алкокси, замещенного алкокси и галогена, и

P представляет собой циан или группу, такую как карбамил, арил, алкилсульфонил, арилсульфонил, гетероцикл, алканоил или ароил, при этом все данные группы могут

быть замещенными.

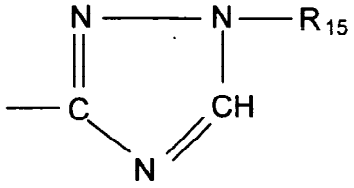
Предпочтительными метиновыми соединениями являются те, которые описываются вышеприведенной формулой, где: R^2 представляет собой водород, алкил, аралкил, циклоалкил, цианалкил, алкоксиалкил, гидроксиалкил или арил; R выбирают из водорода; циклоалкила; циклоалкила, замещенного одним или двумя представителями, выбираемыми из алкила, алкокси или галогена; фенила; фенила, замещенного 1-3 заместителями, выбираемыми из алкила, алкокси, галогена, алканоиламино или циана; прямого или разветвленного низшего алкенила; прямого или разветвленного алкила и такого алкила, замещенного 1-3 заместителями, выбираемыми из следующего: галоген; циан; сукцинимидо; глутаримидо; фталимидо; фталимидино; 2-пирролидоно; циклогексил; фенил; фенил, замещенный алкилом, алкокси, галогеном, цианом или алкилсульфамоилом; винилсульфонил; акриламидо; сульфамил; бензоилсульфонимидо; алкилсульфонамидо; фенилсульфонамидо; алкенилкарбониламино;

группы, описывающиеся формулой



где Y представляет собой -NH-, -N-алкил, -O-, -S- или $-CH_2O-$; $-S-R_{14}$; $SO_2CH_2CH_2SR_{14}$; где R_{14} представляет собой алкил, фенил, фенил, замещенный галогеном, алкилом, алкокси, алконоиламино или цианом, пиридил, пиримидинил, бензоксазолил, бензимидазолил, бензотиазолил; или

группы, описывающиеся формулами



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

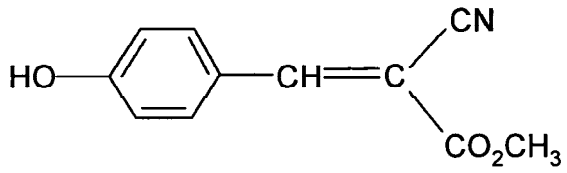
где R_{15} выбирают из H, арила, алкила и алкила, замещенного галогеном, фенокси, арилом, -CN, циклоалкилом, алкилсульфонилом, алкилтио или алкокси;

X представляет собой -CO-, -COO- или $-SO_2-$, а R_{16} выбирают из алкила и алкила, замещенного галогеном, фенокси, арилом, цианом, циклоалкилом, алкилсульфонилом, алкилтио и алкокси; и если X будет представлять собой -CO-, то тогда R_{16} также может представлять собой водород, амино, алкенил, алкиламино, диалкиламино, ариламино, арил или фурил; алкокси; алкокси, замещенный цианом или алкокси; фенокси; или фенокси, замещенный 1-3 заместителями, выбираемыми из заместителей в виде алкила, алкокси или галогена; и

P представляет собой циан, карбамил, N-алкилкарбамил, N-алкил-N-арилкарбамил, N,N-диалкилкарбамил, N,N-алкиларилкарбамил, N-арилкарбамил, N-циклогексилкарбамил, арил, 2-бензоксазолил, 2-бензотиазолил, 2-бензимидазолил,

1,3,4-тиадиазол-2-ил, 1,3,4-оксадиазол-2-ил, алкилсульфонил, арилсульфонил или ацил.

Во всех приведенных ранее определениях алкильные или двухвалентные алифатические фрагменты или части различных групп содержат 1-10 атомов углерода, предпочтительно 1-6 атомов углерода, прямую или разветвленную цепь. Предпочтительные УФ-поглощающие соединения включают те, у которых R и R^1 представляют собой водород, R^3 представляет собой водород или алкокси, R^2 представляет собой алкил или замещенный алкил, а P представляет собой циан. В данном аспекте один предпочтительный класс замещенного алкила представляет собой гидроксизамещенный алкил. Наиболее предпочтительная композиция сложного полиэфира содержит от приблизительно 10 до приблизительно 700 ч./млн полученного в реакции остатка соединения



Данные соединения, способы их получения и введения в сложные полиэфиры дополнительно описываются в патенте США 4617374, описание которого посредством ссылки включается в настоящий документ. УФ-поглощающее соединение (соединения) может присутствовать в количествах в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 5000 ч./млн (масс.), предпочтительно от приблизительно 2 ч./млн до приблизительно 1500 ч./млн, а более предпочтительно от приблизительно 10 до приблизительно 500 ч./млн (масс.). Также могут быть использованы и димеры УФ-поглощающих соединений. Могут быть использованы смеси двух или более УФ-поглощающих соединений. Кроме того, вследствие прохождения для УФ-поглощающих соединений реакции или сополимеризации с основной цепью полимера получающиеся в результате полимеры характеризуются улучшенной перерабатываемостью, в том числе пониженными потерями УФ-поглощающего соединения вследствие адсорбирования и/или улетучивания и тому подобного.

Твердые частицы, полученные по способу получения в фазе расплава, предпочтительно характеризуются степенью образования ацетальдегида при переработке в выдавливающем пластометре при 295°C в течение 5 минут, равной 20 ч./млн или менее, или 16 ч./млн или менее, или 12 ч./млн или менее, или 10 ч./млн или менее, или 8 ч./млн или менее, или 6 ч./млн или менее. Для изготовления формованных изделий способ изобретения не требует плавления частиц при 295°C в течение 5 минут. Подобно всем другим условиям проведения измерений, указанным по ходу изложения всего данного описания, данные условия проведения измерений не должны становиться частью описанных признака или свойства полимера или условия проведения операции и приводятся только в рамках определения или в порядке ссылки на определение того, будет или не будет полимер обладать данным признаком вне зависимости от того, будет или не будет полимер фактически получен или переработан в описанных условиях проведения измерений. Условия в виде 295°C в течение 5 минут используются для выдавливающих пластометров CEAST или Tinius Olsen, которые характеризуются относительно малым сдвигом и не обеспечивают почти мгновенного плавления сложного полиэфира. Миниинжекторы характеризуются большим сдвигом, обеспечивают почти мгновенное плавление сложного полиэфира и будут требовать использования более мягких условий для

получения приблизительно того же самого уровня содержания АА. Например, при одном и том же образце сложного полиэфира миниинжектор приводит к получению более высоких уровней образования АА после переработки при 285°C в течение 5 минут в сопоставлении с тем, что реализует выдавливающий пластометр CEAST после переработки при 295°C в течение 5 минут.

В сопоставлении с частицами, которые получали без добавления дезактиватора катализатора на стадии b), частицы, полученные по данному способу, предпочтительно характеризуются уменьшением степени образования АА, равным, по меньшей мере, приблизительно 10% или более, или, по меньшей мере, 20% или более, или, по меньшей мере, 30% или более, или, по меньшей мере, 40% или более, или, по меньшей мере, 50% или более, или, по меньшей мере, 60% или более. Уменьшение степени образования АА рассчитывают в результате вычитания степени образования АА у частиц при наличии стадии b) из степени у частиц в отсутствие стадии b) и при равенстве всего другого, деления данной разности на степень в отсутствие стадии b) и умножения на 100.

В еще одном аспекте уровень содержания свободного АА в изделиях, таких как преформа (например, преформа на 20 унций (591 $см^3$)), составляет приблизительно 11 ч./млн или менее, или 9 ч./млн или менее, или 7 ч./млн или менее, или 5 ч./млн или менее, или 4 ч./млн. Что касается преформы на 20 унций (591 $см^3$), то преформы формуют при температуре цилиндра литьевой машины, находящейся в диапазоне от 275°C до 290°C или равной приблизительно 285°C, и времени пребывания расплава полимера, равного приблизительно 2 минутам или менее.

Перед сбором преформ для испытания литьевой машине устанавливают задание на работу исключительно в целях проведения испытаний для преформ, то есть для восьмигнездной машины первые 30 впрысков отбрасывают. Из одногнездной формы собирают двадцать последовательных преформ; то есть из одного гнезда из восьми, в которых исторически изготавливали преформы, характеризующиеся наивысшим результатом по АА в испытании. Из 20 преформ пять случайным образом отбирают для размещения в одном мешке, еще пять случайным образом отбирают для размещения в другом мешке, а 10 сохраняют для размалывания и повторного испытания в будущем, если потребуется. Общепринятым считается хранение преформ в морозильнике вплоть до их размалывания; однако это несущественно. Перед размалыванием преформы охлаждают в жидком азоте. Всю преформу размалывают в соответствии с документом ASTM F2013-00. Пять преформ в первом мешке подвергают криогенному размалыванию и отбирают два образца для проведения испытания на уровень содержания остаточного или свободного АА. После размалывания образцы должны храниться в морозильнике вплоть до времени проведения испытания на уровень содержания свободного АА. Пять преформ во втором мешке подвергают криогенному размалыванию и отбирают два образца для проведения испытания на уровень содержания остаточного или свободного АА. Образцы в случайном порядке подвергают испытанию в соответствии с документом ASTM F2013-00. Каждый образец подвергают испытанию два раза.

Благодаря добавлению на поздней стадии соединения фосфора к расплаву сложного полиэфира, полученного при катализе соединением титана, теперь из частиц полимерного сложного полиэфира можно сформовать изделие, такое как преформа, характеризующееся уровнями содержания свободного АА, достаточно низкими для использования в областях применения бутылок для воды без необходимости прибегать к добавлению акцепторов АА или других добавок, уменьшающих уровень

содержания АА. Кроме того, данный тип частиц полимера, характеризующихся как низкими уровнями содержания свободного АА, так и низкими степенями образования АА в отсутствие добавки, уменьшающей уровень содержания АА, может быть подвергнут полимеризации до достижения высокого значения It.V. (значения It.V., равного, по меньшей мере, приблизительно 0,69 дл/г или, по меньшей мере, 0,70 дл/г, или, по меньшей мере, 0,72 дл/г, или, по меньшей мере, 0,74 дл/г, или, по меньшей мере, 0,76 дл/г, или, по меньшей мере, 0,80 дл/г, или, по меньшей мере, 0,82 дл/г, или, по меньшей мере, 0,84) в фазе расплава без необходимости прибегать к полимеризации для полимера в твердом состоянии. Кроме того, поскольку данный тип частиц сложного полиэфира характеризуется степенью образования АА, достаточно низкой для использования в областях применения бутылок для воды без необходимости прибегать к добавлению акцепторов АА, и может быть подвергнут полимеризации до достижения высокого значения It.V., данный тип частиц сложного полиэфира является подходящим для использования в областях применения двойного назначения: он характеризуется низкой степенью образования АА, необходимой для некоторых бутылок для воды, и высоким значением It.V., необходимым для бутылок для ГБН; поэтому один тип частиц сложного полиэфира может быть использован для обеих областей применения. Несмотря на возможность использования перед началом процесса литьевого формования обработки, обеспечивающей десорбирование АА в целях уменьшения уровня содержания свободного АА до менее чем 3 ч./млн, от данного процесса десорбирования АА не потребуется удаления настолько же большого количества свободного АА, как это бы потребовалось в случае ПЭТФ, полученного при катализе с использованием Sb при добавлении соединения фосфора на поздней стадии.

Потребность в процессе десорбирования АА и его продолжительность зависят от количества остаточного АА, присутствующего в частицах полимерного сложного полиэфира после получения в фазе расплава, и от технических условий потребителей в отношении остаточного АА в частицах, которые могут варьироваться в зависимости от области применения. Количество остаточного АА, присутствующего в частицах полимерного сложного полиэфира после получения в фазе расплава, в желательном случае уменьшают, например, до уровня, равного приблизительно 5 ч./млн или менее, или 4 ч./млн или менее, или 3 ч./млн или менее, или 2 ч./млн или менее, или 1 ч./млн или менее.

В еще одном другом аспекте уровень содержания свободного АА в твердых частицах, подаваемых в зону расплава, может составлять, например, приблизительно 10 ч./млн или менее, или 7 ч./млн или менее, или 5 ч./млн или менее, или 3 ч./млн или менее.

Уровень содержания свободного АА может быть измерен для твердых частиц или преформ.

Методом, использующимся для определения уровня содержания свободного АА в композиции полимерного сложного полиэфира, является метод испытания ASTM # F2013-00. Данный метод испытания используют для измерения уровня содержания свободного ацетальдегида в частицах, порошках, преформах, бутылках и любой другой форме, которую может принимать композиция полимерного сложного полиэфира. В целях измерения уровня содержания остаточного или свободного ацетальдегида образец подвергают испытанию в соответствии с методом, описанным далее.

Методика испытания для измерения уровня содержания свободного ацетальдегида

в образце, будь то преформа, гранулы, порошок или другая форма, представляет собой метод испытания ASTM # F2013-00. Образцы подвергают криогенному размалыванию при помощи мельницы Wiley Mill, снабженной ситом с размером ячеек в 1,0 меш. Конечный размолотый материал характеризуется размером частиц, меньшим чем 800 мкм. Часть образца (0,20 г) отвешивают в ампулу с объемом свободного пространства над образцом 20 мл, запечатывают, а после этого в течение шестидесяти минут нагревают при 150°C. После нагревания газ, находящийся над запечатанным образцом полимерного ПЭТФ, нагнетают в колонку капиллярной ГХ. Свободный ацетальдегид отделяют, а после этого рассчитывают ч./млн свободного ацетальдегида, присутствующего в образце. Рассчитанное количество ацетальдегида представляет собой количество свободного или остаточного ацетальдегида, присутствующего в образце.

При измерении степени образования ацетальдегида в преформах достаточно воспользоваться данным описанным ранее методом ASTM # F2013-00, не воздействуя на преформы дополнительной предысторией плавления, поскольку вследствие изготовления преформы гранулы плавятся в экструдере до литьевого формования. В результате экструдирования из расплава или литьевого формования предшественники АА в расплаве полимера получают возможность превращаться в ацетальдегид.

Степень образования ацетальдегида может быть измерена для твердых частиц. Однако в целях измерения образования свободного ацетальдегида образец необходимо подвергнуть воздействию второй предыстории плавления для того, чтобы определить уровень содержания образовавшегося свободного ацетальдегида. В случае образца в виде частиц или порошка, которые не были подвергнуты воздействию стадии плавления в дополнение к предшествующей стадии поликонденсации в фазе расплава, образец сначала подвергнут обработке в соответствии с описанной далее методикой получения образца, после чего образец подвергнут воздействию метода испытания ASTM # F2013-00 для анализа.

Получение образца: в целях измерения степени образования ацетальдегида и в случае отсутствия у образца предыстории плавления после поликонденсации в фазе расплава перед проведением для образца испытания ASTM # F2013-00 образец получают в соответствии с данным способом. Образцы порошкообразного полимера (размолотого до прохождения через сито на 3 мм) нагревали в печи при 115°C в вакууме (25-30 дюймов (635-762 мм) ртутного столба) при продувке азотом в 4 СКФЧ (113,3 стандартного литра в час) в течение, по меньшей мере, 48 часов. Несмотря на достаточность высушивания в течение ночи для удаления одной только воды данную продолжительную обработку в печи также использовали для десорбирования до приблизительно 1 ч./млн или менее остаточного АА, присутствующего в порошке, характеризующемся высоким значением It.V., после синтеза только в фазе расплава и до испытания на образование АА. Если предварительно из гранул десорбирование основной части остаточного АА (целевое значение: 1 ч./млн или менее) не проводили, то тогда остаточный АА из гранул необходимо было десорбировать. До удаления остаточного АА в описанных ранее условиях гранулы размалывали до прохождения через сито на 2 мм. Если размалывание не проводить, то тогда вследствие более крупного размера частиц (больший путь диффузии) для десорбирования остаточного АА из гранул до приблизительно 1 ч./млн или менее потребуется больше времени, и/или нужна будет более высокая температура. При уменьшении уровня содержания свободного ацетальдегида до приблизительно 1 ч./млн или менее для гранул может быть

использована любая подходящая методика выпаривания ацетальдегида, в том числе перепускание горячего инертного газа над гранулами в течение периода времени, достаточного для уменьшения уровня содержания остаточного ацетальдегида до желательной величины. Предпочтительно температура выпаривания ацетальдегида не должна превышать 165°C или более, предпочтительно не должна превышать 160°C или еще более предпочтительно, не должна превышать 150°C. После этого при использовании стального стержня образец набивали в предварительно прогретый прибор для определения индекса расплава Tinius Olsen, также называемый выдавливающим пластометром. Выходную часть оформляющего канала головки экструдера калибровали в соответствии с документом ASTM D 1238. Небольшим количеством материала прочищали нижнюю часть, которую после этого заглушали. В верх цилиндра помещали сборный шток поршня. Поверх штока поршня размещали массу в 225 г для удерживания штока внутри цилиндра. Полимер выдерживали при 295°C в течение 5 минут. После этого из нижней части цилиндра удаляли заглушку выходной части оформляющего канала головки экструдера. Под действием большой массы и давления оператора экструдат выдавливали из цилиндра в баню с ледяной водой. Экструдат обстукивали досуха, запечатывали в мешок и размещали в морозильнике вплоть до проведения испытания ASTM # F2013-00.

В альтернативном варианте используют прибор CEAST Model 7027 Modular Melt Flow. Инициируют программу образования AA, которая будет выдерживать температуру 295°C и будет обеспечивать экструдирование расплавленного материала ПЭТФ в течение 5 минут при постоянном расходе, определенном в аппаратно-реализованном программном обеспечении прибора. При выталкивании экструдата из цилиндра в баню с ледяной водой образец собирают, обстукивают досуха, запечатывают в мешок и размещают в морозильнике вплоть до проведения испытания ASTM # F2013-00.

В смолах сложных полиэфиров ацетальдегид может быть образован при использовании прибора Ceast Model 7027 Modular Melt Flow или любого подобного прибора в виде выдавливающего пластометра; однако предпочтительным является прибор Ceast 7027, поскольку автоматизированные функции данного прибора уменьшают вариативность испытания благодаря выдерживанию согласованного времени контакта для полимера внутри цилиндра экструдера. Данная конкретная модель прибора включает автоматизированное набивание смолы в начале методики испытания. Прибор снабжают платформой с приводом, которая будет выталкивать материал из цилиндра вплоть до достижения поршнем указанной высоты над низом цилиндра. После этого платформа будет удерживать шток поршня на месте, позволяя смоле нагреться и образовать ацетальдегид. По окончании указанного времени выдерживания платформа при перемещении с постоянной скоростью обеспечивает эструдирование из цилиндра остатка смолы. Данные стадии исключают возможность вариативности результатов вследствие набивания материала на конечной стадии экструдирования. Вариативность загрузки полимера уменьшается благодаря конструкции цилиндра, но загрузка полимера не автоматизирована.

Ацетальдегид вышеописанным образом может образоваться в температурном диапазоне от 265°C до 305°C. Наиболее согласованные результаты получают при температуре в диапазоне от 275°C до 295°C. Продолжительность времени, в течение которого смолу выдерживают внутри цилиндра, демонстрирует хорошие результаты при попадании в диапазон от 2 до 15 минут. Наилучшие повторяемость и различение материалов демонстрирует диапазон от 5 до 10 минут. Что касается численных

параметров по образованию АА, указанных для данного изобретения, то использовали 295°C и 5 минут.

Использование данного способа образования ацетальдегида и метода испытаний делает возможным отбраковывание смол сложных полиэфиров по образованию ацетальдегида без необходимости прибегать к использованию больших количеств материала для оценок, так, как при формовании преформ для бутылок. В данном способе может быть использовано всего лишь 10 граммов материала, что делает способ идеальным при проведении испытаний для лабораторных образцов.

В изобретении теперь на стадию последующей переработки в расплаве (например, экструдирование/литьевое формование) можно осуществлять подачу частиц полимерного сложного полиэфира, полученных без проведения твердофазной полимеризации и характеризующихся как низким уровнем содержания остаточного ацетальдегида, так и низкой степенью образования ацетальдегида. В выгодном случае получение частиц сложного полиэфира в фазе расплава больше не нужно уже контролировать или ограничивать низкими температурами получения в целях получения частиц полимерного сложного полиэфира, характеризующихся низким уровнем содержания остаточного ацетальдегида (например, меньшим, чем приблизительно 13 ч./млн). Вместо этого частицы полимерного сложного полиэфира, характеризующиеся низким уровнем содержания остаточного ацетальдегида и низкой степенью образования ацетальдегида, теперь можно получать, получая полимерный сложный полиэфир в фазе расплава при приемлемых пропускной способности или производительности. В данном способе становится возможным проведение надежного процесса получения в фазе расплава с широким окном получения, при котором добавление акцептора ацетальдегида не является необходимым или желательным, что делает возможным использование обычной композиции катализатора на основе Ti и позволяет довести полимерный сложный полиэфир до высокого значения It.V. Благодаря дезактивации катализатора на основе Ti, такой чтобы в последующем перепускном трубопроводе после стравливания вакуума в способе получения только в фазе расплава и во время последующей переработки в расплаве превращение предшественников ацетальдегида бы не происходило, в литьевую машину могут быть поданы частицы, характеризующиеся низким уровнем содержания АА, пригодным для изготовления преформ.

Частицы изобретения сразу же или не сразу же упаковывают навалом в транспортные контейнеры, которые после этого транспортируют потребителям или распространителям. Закристаллизованные частицы предпочитается подвергать воздействию любого способа, описанного в настоящем документе, без проведения для частиц твердофазной полимеризации в любой момент до упаковывания частиц в транспортные контейнеры. При исключении твердофазной полимеризации частицы могут быть подвергнуты воздействию многочисленных дополнительных стадий переработки в промежутке между любыми указанными стадиями.

Транспортными контейнерами являются контейнеры, использующиеся для транспортирования по земле, воде или воздуху. Примеры включают железнодорожные вагоны, контейнеры тракторных полуприцепов, коробки со съемными дном и крышкой, корпуса судов или любой другой контейнер, который используют для транспортирования конечных частиц сложного полиэфира потребителю. Потребителями обычно являются преобразующие организации, которые преобразуют частицы в преформы или другие формованные изделия.

Транспортные контейнеры содержат лежащую навалом массу частиц полимерного

сложного полиэфира. Лежащая навалом масса занимает объем, равный, по меньшей мере, приблизительно 3 кубическим метрам. В предпочтительных аспектах лежащая навалом масса в транспортном контейнере занимает объем, равный, по меньшей мере, 5 кубическим метрам или, по меньшей мере, 10 кубическим метрам.

В одном аспекте предлагаются конечные частицы полимерного сложного полиэфира, характеризующиеся:

значением It.V., равным, по меньшей мере, приблизительно 72 дл/г или более, или 0,74 дл/г или более, или 0,76 дл/г или более, или 0,80 дл/г или более, для получения по способу получения в результате полимеризации в фазе расплава,

степенью кристалличности, равной, по меньшей мере, приблизительно 20% или, по меньшей мере, 30%,

уровнем содержания остаточного ацетальдегида, равным приблизительно 10 ч./млн или менее, или 5 ч./млн или менее, или 3 ч./млн или менее,

содержанием атомов титана,

содержанием атомов фосфора,

степенью образования ацетальдегида, меньшей, чем приблизительно 20 ч./млн, или меньшей чем 18 ч./млн, или меньшей чем 16 ч./млн, или меньшей чем 14 ч./млн, или меньшей чем 12 ч./млн, или уменьшением степени образования ацетальдегида или уровня содержания АА у преформы, равным, по меньшей мере, приблизительно 10%, или, по меньшей мере, 20%, или, по меньшей мере, 30%, или, по меньшей мере, 40%, или, по меньшей мере, 50%, или, по меньшей мере, 60% или более, в сопоставлении с композицией без добавления дезактиватора катализатора,

отсутствием органических акцепторов ацетальдегида, и

которые не были подвергнуты твердофазной полимеризации.

Данные частицы предпочтительно характеризуются значением b*, равным приблизительно 5 или менее или 3 или менее, и значением L*, равным, по меньшей мере, приблизительно 55, или, по меньшей мере, 60, или, по меньшей мере, 65, или 70 или более, или 73 или более, или 76 или более, или 79 или более. Данные частицы предпочтительно не содержат акцепторов АА.

Под «конечными» частицами понимаются частицы, которые производитель частиц подверг воздействию всех технологических условий, необходимых для получения частиц, пригодных для подачи в бункеры сушилки, связанной с формовочной машиной, или непосредственно в формовочную машину, использующуюся для преобразования частиц в изделия, без каких-либо дополнительных технологических стадий, проводимых производителем частиц.

Изделия могут быть изготовлены в результате переработки частиц сложного полиэфира в расплаве по любым обычно использующимся методикам, известным специалистам в соответствующей области техники. Например, частицы сложного полиэфира, закристаллизованные до степени кристаллизации, равной, по меньшей мере, приблизительно 20%, подают в машину для экструдирования расплава и литьевого формования расплава с приданием ему форм, таких как преформы, подходящие для использования при формовании с раздувом и вытяжкой до получения контейнеров для напитков или продуктов питания, или вместо литьевого формования для простого экструдирования до получения других форм, таких как лист. Подходящие для использования способы формования изделий известны и включают экструдирование, раздувное формование с экструдированием, отливку из расплава, литьевое формование, способ с подачей расплава в форму, формование с раздувом и вытяжкой (SBM, ФРВ), термоформование и тому подобное.

Примеры типов профилированных изделий, которые могут быть сформованы из продуктов, полученных в фазе расплава, и композиции полимерного сложного полиэфира изобретения, включают лист; пленку; упаковку и контейнеры, такие как преформы, бутылки, банки и лотки; стержни; трубы; крышки; и элементарные нити и волокна. Примерами типов бутылок, которые изготавливают из закристаллизованных гранул изобретения, являются бутылки для напитков, изготовленные из полиэтилентерефталата и подходящие для использования при хранении воды или газированных напитков, и термостабилизированные бутылки для напитков, подходящие для использования при хранении напитков, которыми бутылки заполняют в горячем состоянии. Примерами лотков являются те, которые представляют собой двойные термостойкие лотки и другие лотки из закристаллизованного ПЭТФ.

В еще одном аспекте изобретения предлагается способ изготовления изделий, включающий:

(i) введение твердых частиц полимерного сложного полиэфира, характеризующихся:

значением It.V., равным, по меньшей мере, приблизительно 0,72 дл/г, или, по меньшей мере, 0,74 дл/г, или, по меньшей мере, 0,76 дл/г, или, по меньшей мере, 0,80 дл/г, для получения в результате полимеризации в фазе расплава,

степенью кристалличности, равной, по меньшей мере, 20%,

уровнем содержания остаточного ацетальдегида, равным 10 ч./млн или менее,

содержанием остатков композиции катализатора поликонденсации, содержащей соединения титана,

содержанием остатков дезактиватора катализатора, предпочтительно содержащего атомы фосфора,

и отсутствием добавленных органических акцепторов ацетальдегида,

в зону переработки в расплаве и плавление частиц для получения композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира; и

(ii) изготовление из композиции расплавленного полимера изделия, включающего лист, пленку, прядь, трубу, волокно или формованное изделие,

при этом упомянутая композиция расплавленного полимера, сформованная в виде изделия, характеризуется степенью образования ацетальдегида, меньшей, чем приблизительно 20 ч./млн или равной 18 ч./млн или менее, или 16 ч./млн или менее, или 14 ч./млн или менее, или 12 ч./млн или менее, или 10 ч./млн или менее (согласно измерению по плавлению части частиц сложного полиэфира в выдавливающем пластометре при 295°C в течение 5 минут), или характеризуется уменьшением степени образования ацетальдегида или уровня содержания АА у преформы, равным, по меньшей мере, приблизительно 20% или, по меньшей мере, 30%, или, по меньшей мере, 40%, или, по меньшей мере, 50%, или, по меньшей мере, 60%, в сопоставлении с той же самой композицией без добавления дезактиватора катализатора.

В данном аспекте частицы полимерного сложного полиэфира, полученные в фазе расплава при катализе с использованием Ti, доводят до высокого значения It.V. и получают в виде подходящего для использования исходного сырья для зоны переработки в расплаве при присущих им как низком уровне содержания остаточного ацетальдегида, так и низкой степени образования ацетальдегида в отсутствие акцепторов ацетальдегида в частицах, подаваемых в зону переработки в расплаве. В данном случае образование ацетальдегида измеряют для частиц, подаваемых далее в качестве исходного сырья, при использовании описанной ранее методики получения образца, придающей частицам предысторию расплава. В данном аспекте уровень

содержания остаточного ацетальдегида может быть уменьшен до менее чем 10 ч./млн ацетальдегида благодаря газовому десорбированию, проведенному для частиц, полученных по способу получения в фазе расплава. Кроме того, дезактиватор катализатора, добавленный в фазу расплава, по меньшей мере, частично ингибирует в полимере превращение предшественников ацетальдегида в ацетальдегид под действием остатков катализатора на основе Ti. В данном аспекте частицы, подаваемые в зону переработки в расплаве, предпочтительно не подвергают твердофазной полимеризации. В сопоставлении с обычно использующимися сложными полиэфирами частицы сложного полиэфира, полученные в рамках синтеза только в фазе расплава, характеризуются небольшим градиентом молекулярной массы при переходе от поверхности к центру и претерпевают меньшее уменьшение значения It.V. во время проведения переработки в расплаве. Например, из частиц изобретения изготавливают бутылки и/или преформы, в частности бутылки для напитков, такие как бутылки для газированных безалкогольных напитков или воды, и разница значений It.V. между значением It.V. у частиц и значением It.V. у преформ и/или бутылок является не большей чем приблизительно 0,04 дл/г, или не большей чем 0,03 дл/г, или не большей чем 0,02 дл/г.

В еще одном аспекте формованное изделие предпочтительно не содержит органического акцептора ацетальдегида. В еще одном аспекте ингредиенты, добавляемые к твердым частицам сложного полиэфира на стадии переработки в расплаве, не включают органических акцепторов ацетальдегида.

В еще одном аспекте предлагается способ изготовления деталей, включающий:

(i) введение твердых частиц полимерного сложного полиэфира, характеризующихся:

значением It.V., равным, по меньшей мере, 0,72 дл/г, для получения в результате полимеризации в фазе расплава,

степенью кристалличности, равной, по меньшей мере, 20%,

уровнем содержания остаточного ацетальдегида, равным 10 ч./млн или менее,

содержанием остатков композиции катализатора поликонденсации, содержащей соединения титана, и

отсутствием акцепторов ацетальдегида,

в зону переработки в расплаве и плавление частиц для получения композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира; и

(ii) изготовление из композиции расплавленного полимера изделия, включающего лист, прядь, волокно или формованное изделие, где изделие, такое как преформа или бутылка на 20 унций (591 $см^3$), характеризуется уровнем содержания ацетальдегида, меньшим или равным приблизительно 10 ч./млн, или равным 8 ч./млн или менее, или 6 ч./млн или менее, или 4 ч./млн или менее.

Количество свободного АА в формованном изделии может быть измерено по методу ASTM F2013-00. Формованное изделие изготавливают при использовании заданной температуры цилиндра 285°C и времени пребывания в расплаве, равном приблизительно 2 минуты. Из частиц данного изобретения преформы могут быть изготовлены в широком ассортименте температур цилиндра и времени пребывания при литьевом формовании. Конкретные условия литьевого формования в данном случае приводятся только в целях представления контекста для численных величин, указанных для уровня содержания АА у преформы, и не ограничивают изобретения конкретными условиями литьевого формования. В альтернативном варианте преформы, изготовленные из частиц данного изобретения, характеризуются уменьшением уровня содержания свободного АА у преформы, по меньшей мере,

приблизительно на 20%, или, по меньшей мере, на 30% или более, или, по меньшей мере, на 40% или более, или, по меньшей мере, на 50% или более, или, по меньшей мере, на 60% или более, в сопоставлении с преформами, изготовленными из композиции без добавления дезактиватора катализатора.

В данном аспекте уровень содержания остаточного ацетальдегида измеряют для изделия, так, как для преформы. В данном случае образцу преформы не нужно придавать вторую предысторию расплава (получение в расплаве рассматривается как первая), поскольку частицы расплавляли в литьевой машине. Количество остаточного ацетальдегида, присутствующего в частицах после высушивания, но до литьевого формования, должно быть вычтено из величины остаточного ацетальдегида, полученной у преформы.

В позиции экструдера для переработки в расплаве в экструдер могут быть добавлены другие компоненты, улучшающие эксплуатационные характеристики гранул. Данные компоненты могут быть добавлены к гранулам сложного полиэфира, полученного в массе, без примесей или в жидком носителе или могут быть добавлены к гранулам сложного полиэфира, полученного в массе, в виде твердого концентрата сложного полиэфира, содержащего, по меньшей мере, приблизительно 0,5% (масс.) компонента в полимерном сложном полиэфире, для введения в сложный полиэфир, полученный в массе. Типы подходящих для использования компонентов включают добавки, способствующие кристаллизации, модификаторы ударопрочности, поверхностные смазки, добавки, способствующие извлечению контейнера из уложенного в штабель пакета, химические соединения, антиоксиданты, поглотители ультрафиолетового излучения, окрашивающие вещества, зародышеобразователи, добавки, улучшающие скорость повторного нагревания, добавки к клейким бутылкам, такие как тальк, и наполнители и тому подобное. Все данные добавки и многие другие и их использование хорошо известны на современном уровне техники и не требуют пространного обсуждения.

Как описывалось ранее, дезактиваторы катализаторов добавляют на поздней стадии в ходе поликонденсации или после нее, но до отверждения. В еще одном аспекте несмотря на добавление основной части дезактиватора катализатора на поздней стадии в ходе поликонденсации или после нее, но до отверждения, часть может быть добавлена в ходе поликонденсации на более ранней стадии. Нужно учитывать влияние любого добавления дезактиватора катализатора на ранней стадии на производительность; поэтому на ранней стадии нужно добавлять только небольшие части, если вообще хоть какие-либо. В дополнение к этому, в случае содержания в расплаве сложного полиэфира дезактиватора катализатора, в значительной степени добавленного на более ранней стадии способа, добавление дополнительного количества дезактиватора катализатора на поздней стадии может оказаться не настолько эффективным в отношении уменьшения степени образования АА, как и то же самое совокупное количество, добавленное на поздней стадии. Это может стать более существенной проблемой при увеличении процентной доли совокупного дезактиватора катализатора, добавляемого до добавления на поздней стадии, как это было определено ранее.

В дополнение к аспекту, в котором совокупное количество дезактиватора катализатора добавляют во время процесса получения полимерного сложного полиэфира в фазе расплава, в еще одном аспекте совокупное количество дезактиватора катализатора к полимерному сложному полиэфиру добавляют, по меньшей мере, в две части - по меньшей мере, одна - в процесс получения полимерного

сложного полиэфира в фазе расплава и, по меньшей мере, одна другая - в любой позиции после отверждения полимерного сложного полиэфира и до изготовления из полимерного сложного полиэфира изделия, так, как во время переработки полимерного сложного полиэфира в расплаве для изготовления изделия, что обычно осуществляют в экструдере или литьевой машине в целях изготовления изделия. В еще одном дополнительном аспекте совокупное количество дезактиватора катализатора добавляют после отверждения и до изготовления изделия, например, во время переработки полимерного сложного полиэфира в расплаве при изготовлении преформы для бутылки в результате литьевого формования.

Либо может быть осуществлено частичное или полное добавление дезактиватора катализатора после отверждения в способе получения в фазе расплава в результате перемешивания в расплаве дезактиватора катализатора и частиц полимерного сложного полиэфира до получения твердого концентрата в виде частиц полимерного сложного полиэфира, содержащих случайным образом диспергированные соединения дезактиватора катализатора, после чего концентрат вместе с потоком исходного сырья в виде частиц сложного полиэфира подают в зону переработки в расплаве для изготовления изделия; либо в зону переработки для изготовления изделий поток дезактиватора катализатора может быть добавлен непосредственно в виде беспримесного потока или в суспензии или в дисперсии, полученных с использованием жидкого носителя, совместно с потоком частиц полимерного сложного полиэфира. Таким образом, в одном аспекте аморфные твердые частицы полимерного сложного полиэфира получают по способу получения в фазе расплава без добавления дезактиватора катализатора на поздней стадии и закристаллизовывают, после чего проводят перемешивание дезактиватора катализатора с полимерным сложным полиэфиром по способу перемешивающего экструдирования или в экструдерной части способа литьевого формования, такой как та, которая используется для примешивания в расплаве твердых, жидких или расплавленных ингредиентов к потоку полимерного сложного полиэфира в экструдере, или та, которая используется для изготовления формованного изделия в результате экструдирования в способе литьевого формования, или перемешивание в любом другом смесительном устройстве. В данном аспекте твердые частицы полимерного сложного полиэфира, полученные по способу получения в фазе расплава без добавления дезактиватора катализатора на поздней стадии, необязательно получают характеризующимися степенью кристалличности, достаточной для проведения экструдирования без обертывания червяка, то есть частицы полимерного сложного полиэфира не являются аморфными, и, таким образом, отсутствует потребность в отдельной стадии кристаллизации.

В данном аспекте смесительное устройство, где вводят дезактиватор катализатора, может представлять собой часть способа литьевого формования или оно может представлять собой отдельную стадию до литьевого формования. Дезактиватор катализатора может быть введен без примесей, в жидком носителе или при использовании полимерного концентрата. Предпочтительным является введение без примесей или в жидком носителе, поскольку реакция с катализатором в полимерном носителе может уменьшить эффективность. В случае жидкого и добавляемого без примесей дезактиватора катализатора может быть использован смеситель, работающий в условиях окружающей среды, для нанесения на гранулы покрытия из жидкой добавки перед введением в экструдер. В случае использования маршрута с полимерным концентратом из гранул концентрата и гранул, полученных исключительно в фазе расплава, в условиях окружающей среды могли бы быть

получены сухие смеси, относящиеся к типу гетерогенной смеси разнородных компонентов. Те же самые комментарии и подходы используются для перемешивания в расплаве дезактиватора катализатора и гранул, полученных по твердофазной реакции.

Данный аспект является в особенности подходящим для использования в случае проведения для гранул твердофазной полимеризации. Введение дезактиватора катализатора в фазу расплава в некоторых случаях может уменьшить скорость твердофазной реакции. В случае желательности проведения для гранул сложного полиэфира твердофазной полимеризации дезактиватор катализатора выгодно добавлять после проведения для гранул процесса твердофазной полимеризации.

В одном аспекте преформы для бутылок, изготовленные из полимерного сложного полиэфира, полученного по способу изобретения, будут характеризоваться значением L*, равным, по меньшей мере, приблизительно 50, или, по меньшей мере, 60, или, по меньшей мере, 65, или, по меньшей мере, 70. В еще одном аспекте преформы для бутылок, изготовленные из полимерного сложного полиэфира, полученного по способу изобретения, будут характеризоваться значением b*, не большим, чем приблизительно 5,0, или не большим, чем 3,0, при одновременном сохранении светлоты L*, равной, по меньшей мере, 50, или, по меньшей мере, 60, или, по меньшей мере, 65, или, по меньшей мере, приблизительно 70.

На количество фосфора, добавленного на поздней стадии в качестве дезактиватора катализатора, по отношению к количеству атомов титана, использующемуся в данном способе, ограничений не накладывают, но необходимо учитывать количество металла титана и других металлов, присутствующих в расплаве. Соотношение между молями фосфора и молями титана в желательном случае составляет, по меньшей мере, приблизительно 0,15:1, или, по меньшей мере, 0,3:1, или, по меньшей мере, 0,5:1, или, по меньшей мере, 0,7:1, или, по меньшей мере, 1:1, или, по меньшей мере, 2:1.

Данное изобретение может быть дополнительно проиллюстрировано добавочными примерами его аспектов, хотя необходимо понимать то, что данные примеры включаются просто для целей иллюстрирования и не предполагают ограничения объема изобретения.

Экспериментальная часть

Значения It.V., описанные по всему ходу изложения данного описания изобретения, приведены в единицах дл/г, рассчитанных по внутренней вязкости, измеренной при 25°C в смеси из 60% фенола и 40% 1,1,2,2-тетрахлорэтана при расчете на массу. Образцы полимеров растворяют в растворителе при концентрации 0,25 г/50 мл. Для образцов в разделе примеров вязкость растворов полимеров определяют при использовании стеклянного капиллярного вискозиметра Rheotek. Описание принципа работы данного вискозиметра может быть найдено в документе ASTM D 4603. Внутреннюю вязкость рассчитывают по измеренной вязкости раствора. Следующие далее уравнения описывают такие измерения вязкости раствора и последующие пересчеты в Ih.V. и из Ih.V. в It.V.:

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

где

η_{inh}= внутренняя вязкость при 25°C при концентрации полимера 0,5 г/100 мл для смеси из 60% фенола и 40% 1,1,2,2-тетрахлорэтана при расчете на массу,

ln= натуральный логарифм,

t_s= время течения образца через трубку капилляра,

t_o= время течения одного растворителя через трубку капилляра,

C= концентрация полимера в граммах на 100 мл растворителя (0,50%).

Характеристическая вязкость представляет собой предельное значение удельной вязкости полимера при бесконечном разбавлении. Ее определяют по следующему уравнению:

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

где

η_{int}= характеристическая вязкость,

η_r= относительная вязкость $=t_s/t_o$,

η_{sp}= удельная вязкость $=\eta_r-1$.

Калибровка прибора включает проведение трехкратного испытания для стандартного материала сравнения, а после этого применение надлежащих математических уравнений для получения «принятых» значений Ih. V. Три значения, использующиеся для калибровки, должны попадать в диапазон 0,010; если нет, то следует решить проблемы и повторить испытания для стандарта вплоть до получения трех последовательных результатов в пределах данного диапазона.

Коэффициент калибровки=(Принятое значение Ih.V. для материала сравнения)/(среднее значение для трех определений)

Характеристическая вязкость (It.V. или $\eta_{int.}$) может быть оценена при использовании уравнения Билльмайера следующим образом:

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

Ссылкой для оценки характеристической вязкости (соотношение Билльмайера) является работа *J. Polymer Sci.*, 4, pp. 83-86 (1949).

В альтернативном варианте вязкость растворов полимеров определяют при использовании модифицированного дифференциального вискозиметра Viscotek. Описание принципа работы дифференциальных вискозиметров с регулируемым давлением может быть найдено в документе ASTM D 5225. Неисправленную внутреннюю вязкость ($\eta_{inh.}$) для каждого образца рассчитывают при помощи вискозиметра Viscotek Model Y501 Relative Viscometer с использованием следующего уравнения:

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

где

P_2= давление в капилляре P_2

P_1= давление в капилляре P_1

ln= натуральный логарифм

K= константа вязкости, полученная по показанию для базовой линии

C= концентрация полимера в граммах на 100 мл растворителя

Исправленное значение Ih.V., полученное исходя из калибровки при использовании стандартных материалов сравнения, рассчитывают следующим образом:

Исправленное значение Ih.V. = Рассчитанное значение Ih.V. × коэффициент калибровки

Цвета L* или b* могут быть измерены для образцов, размолотых в порошок или сформованных в виде диска, или сформованных в виде преформы, или подвергнутых раздувному формованию до получения бутылки, как это разъясняется далее. Образец в прилагаемой формуле изобретения считается попадающим в указанный диапазон цветов L* или b* в случае пропадания приведенного значения L* или b*, полученного для образца согласно измерению по любому одному из данных методов испытаний, в диапазоны, представленные в прилагаемой формуле изобретения. Например, значение цвета b* вне указанного диапазона b* согласно измерению по одному методу

испытания, но в пределах указанного диапазона b* согласно измерению по другому методу испытания, предполагает попадание полимера в указанный диапазон, поскольку он удовлетворяет указанному диапазону цвета b* по одному из методов испытания.

Измерения значений цветов L* или b* проводят для образцов, полученных в соответствии с любым одним из следующих способов. В альтернативном варианте значения цветов измеряют для полимерных сложных полиэфиров, размолотых в порошок, проходящий через сито на 3 мм.

В случае порошкообразных образцов измерения цветов проводили в отражении (включается зеркало) при использовании прибора HunterLab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Рестон, Виргиния), который использует диффузную/8°-ную (освещение/угол наблюдения) сферическую оптическую геометрию. Результаты приводили с использованием шкалы CIELAB при источнике света D65 и 10°-м блоке наблюдения. В соответствии с рекомендациями от компании HunterLab спектрофотометр регулярно стандартизовали и при калибровке использовали и сохраняли УФ-контроль. Для сведения к минимуму загрязнения сферы на отверстии отражения устанавливали необязательную стеклянную пластину для отверстия. Порошки помещали в ячейку, которая имела окраску серый металлик за исключением передней части из стекла. Стекло оптической марки было углублено с отступом от передней части ячейки на 0,062” (1,575 мм), а само стекло имеет толщину 0,092” (2,34 мм). Поверхность образца соответствовала глубине 0,71” (18,03 мм), ширине 1,92” (48,8 мм), высоте 2,35” (59,7 мм). Порошкам давали возможность слежаться благодаря вибрированию образца в течение 20 секунд под действием лабораторного устройства Mini-Vortexer (VWR International, Уэст-Честер, Пенсильвания). Стеклянную ячейку выдерживали установленной заподлицо по отношению к отверстию отражения и покрывали черной непрозрачной крышкой. Оценивали одну набивку ячейки и ячейку удаляли и заменяли, проводя три продублированных измерения для каждого образца. Приведенное значение должно представлять собой среднюю величину для трех значений.

Образцы полимерного сложного полиэфира, которые размалывают в порошок, предпочтительно характеризуются минимальной степенью кристалличности, например, равной приблизительно 15%. В соответствии с этим предполагается то, что нужно быть внимательным при проведении анализа для бутылок по данному методу, поскольку бутылки включают области, характеризующиеся пониженной степенью кристалличности. Предполагается то, что в случае невозможности отделения кристаллического полимера от аморфного полимера при оценке значений цветов лучше подходящим для использования будет метод диска.

Цвет для полимера, сформованного в виде дисков (диаметром 3 см при толщине в диапазоне от 66 до 68 милов (от 1676 до 1727 мкм)) измеряют при использовании устройства Daca MicroCompounder/MicroInjector. В случае дисков используют спектрофотометр HunterLabUltraScan при измерении значений L*, a* и b* для трех дисков, уложенных друг с другом в стопку (в диапазоне толщины приблизительно от 198 до 204 милов (от 5030 до 5180 мкм)). Из подвергаемого анализу образца сложного полиэфира получают серию из трех прозрачных дисков диаметром 3 см и толщиной, равной приблизительно 65-68 милам (1651-1727 мкм). Получение диска проводят в результате экструдирования каждого образца сложного полиэфира при температуре 278°C с подачей в приемное отверстие потока азота при 1,4 скфч (39,6 стандартного литра в час) и при скорости вращения червяка 120 об./мин в цилиндр

микроинжектора при 283-285°C. Перед проведением попытки формования каких-либо дисков цилиндр должен быть прочищен в результате пропускания материала. Конечный диски получают при использовании для нагнетательного поршня давления инжектора 100 фунт/дюйм^2 (изб.) (689 кПа (изб.)). Форму для диска выдерживают в температурном диапазоне 10-20°C в результате циркулирования охлажденной воды. Может быть использовано альтернативное экструзионное оборудование при том условии, что образцы будут расплавляться при данных температурах и экструдироваться с заданной скоростью. Спектрофотометр HunterLabUltraScan функционирует с использованием освещающего источника света D65 при угле наблюдения 10° и интегральной сферической геометрией. Измерение цвета осуществляют в режиме полного пропускания (TTRAN), при котором измеряют как свет, непосредственно проходящий через образец, так и свет, который диффузно рассеивается. Три диска укладывают друг с другом в стопку при использовании держателя перед источником света, при этом поверхность, имеющую наибольшую площадь поверхности, размещают перпендикулярно источнику света.

Степень кристалличности полимера определяли при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Масса образца для данного измерения составляет 10±1 мг. Образцы, подвергаемые анализу, предпочтительно подвергали криогенному размалыванию. Проводили первое сканирование нагревания. Образец нагревали от приблизительно 25°C до 290°C при скорости 20°C/минута и определяли абсолютное значение площади эндотерм плавления (одной или нескольких) за вычетом площади любых экзотерм кристаллизации. Данная площадь соответствует результирующей теплоте плавления, и ее выражают в джоулях. Теплоту плавления для 100%-но кристаллического ПЭТФ принимали равной 119 джоуль/грамм, так что массовую процентную степень кристалличности гранул рассчитывают как результирующую теплоту плавлению, поделенную на 119, а после этого помноженную на 100. Если только не будет указано другого, то при использовании того же самого сканирования ДСК в каждом случае определяли также и начальную температуру плавления.

Процентную степень кристалличности рассчитывали по обоим параметрам:

Нижняя пиковая температура плавления: T_{m1a}

Верхняя пиковая температура плавления: T_{m1b}

Обратите внимание на то, что в некоторых случаях, в особенности при низкой степени кристалличности, перегруппировка кристаллов в приборе ДСК может происходить настолько быстро, что истинная нижняя температура плавления не обнаруживается. Тогда нижнюю температуру плавления можно будет наблюдать в результате увеличения скорости линейного изменения температуры в приборе ДСК и использования меньших образцов. Для высокоскоростной калориметрии использовали калориметр Perkin-Elmer Pyris-1. Массу образца варьируют обратно пропорционально скорости сканирования. Образец приблизительно в 1 мг используют при 500°C/мин и приблизительно 5 мг используют при 100°C/мин. Использовали типичные кюветы для образцов ДСК. Для сведения к минимуму кривизны базовой линии проводили вычитание базовой линии.

В альтернативном варианте процентная степень кристалличности может быть рассчитана по средней плотности, определенной при помощи градиентной трубки для двух-трех гранул. Испытание для определения плотности при помощи градиентной трубки проводят в соответствии с документом ASTM D 1505 при использовании бромида лития в воде.

Скорость повторного нагревания для каждого из сформованных дисков определяли следующим образом. Диск размещали на опоре, которая находилась в контакте с образцом только по его кромкам. После этого пускатель автоматически перемещал диск под пирометр и измерял начальную температуру (T_i). Затем диск перемещали на фиксированное расстояние под корпус лампы, снабженный колбой лампы (колба проекционной лампы GE DYN, 250 Вт, 120 В), работающей при 60 В. Образец в течение 20 секунд подвергали воздействию света источника излучения. Цветовая температура лампы составляла приблизительно 2200°C. После нагревания диск автоматически возвращали в пирометр, где по истечении двух секунд после выключения лампы регистрировали температуру поверхности (T_f) центральной области стороны, которая была обращена к лампе, (передней стороны). Между последовательными испытаниями использовали 90-секундный цикл охлаждения, в течение которого перед загрузкой следующего образца корпус лампы охлаждали вентилятором. Значение ТУПН рассчитывают в результате вычитания значения T_f у контрольного образца, не содержащего добавки, способствующей повторному нагреванию, из значения T_f у образца, содержащего добавку, способствующую повторному нагреванию.

Температуру улучшения повторного нагревания (ТУПН) у преформ из полимерного сложного полиэфира измеряют при использовании преформ для бутылок на двадцать унций (591 $см^3$). Для определения значения ТУПН у каждой композиции все преформы согласованным образом перепускали через батарею печей установки раздувного формования Sidel SBO2/3. Через батарею печей установки раздувного формования Sidel SBO2/3 перепускали серию преформ на двадцать унций (591 $см^3$) (имеющих внешний диаметр 0,846 дюйма (21,5 мм) и толщину поперечного сечения боковой стенки 0,154 дюйма (3,91 мм)). Заданные параметры для лампы установки раздувного формования Sidel продемонстрированы в таблице А. Время нагревания преформы в нагревателях составляет 38 секунд, а выходную мощность на кварцевых инфракрасных нагревателях выставляют на 64%. Серию преформ перепускали перед кварцевыми инфракрасными нагревателями и измеряли температуру поверхности преформы.

ТАБЛИЦА А
Заданные параметры для лампы установки Sidel SBO2/3

Зона нагревания	Для ламп ВКЛЮЧЕНИЕ = 1, ВЫКЛЮЧЕНИЕ = 0			
	Задание для мощности лампы (%)	Нагреватель 1	Нагреватель 2	Нагреватель 3
Зона 8				
Зона 7				
Зона 6				
Зона 5	90	1	0	1
Зона 4	90	1	0	1
Зона 3	90	1	0	1
Зона 2	90	1	0	1
Зона 1	90	1	1	1

После этого температуру улучшения повторного нагревания (RIT, ТУПН) рассчитывают в результате сопоставления разности температуры поверхности преформы у целевых образцов, содержащих добавку, способствующую повторному нагреванию, и соответствующей характеристики того же самого полимера, не содержащего добавки, способствующей повторному нагреванию. Чем большим будет значение ТУПН, тем большей будет скорость повторного нагревания композиции.

В реакциях поликонденсации в сравнительных примерах A, C, D и примерах A, B, C, D, E и F использовали олигомер ПЭТФ, преимущественно полученный из терефталевой кислоты и этиленгликоля и содержащий приблизительно 1,5 мольного процента приблизительно 35% цис-/65% транс-1,4-циклогександиметанола и приблизительно 1,5 массового процента диэтиленгликоля. Согласно данным протонного ЯМР/титрования кислотных групп данный олигомер характеризуется степенью превращения кислотных групп в диапазоне приблизительно от 90% до 95% вследствие определенной вариативности партий и/или методов испытаний.

Сравнительный пример A

Для поликонденсации размолотый олигомер (103 г) отвешивали в полулитровую одногорлую круглодонную колбу. Использованный катализатор представлял собой триацетат сурьмы, и его добавляли в колбу в виде раствора в этиленгликоле. В колбу добавляли тонеры, окрашивающие в красный и синий цвета, в количествах, продемонстрированных в таблице 4 для сравнительного примера A. К колбе прикрепляли лопастное перемешивающее устройство из нержавеющей стали 316 L и полимерную крышку для стеклянной емкости. После прикрепления полимерной крышки к боковой консоли и продувочному шлангу проводили две продувки азотом. Полимеризационный реактор эксплуатируют под управлением автоматизированной системы CAMILE™, запрограммированной для реализации следующего далее массива (таблица 1).

Таблица 1

Этап	Время, минуты	Температура, °C	Вакуум, Торр	Скорость перемешивания, об./мин
1	0,1	285	730	0
2	10	285	730	150*
3	2	285	140*	300*
4	1	285	140	300
5	10	285	51*	300
6	5	285	51	300
7	1	285	4,5*	300
8	20	285	4,5	300
9	2	285	0,8*	30*
10	58	285	0,8	30
11	3	285	650*	30
12	2	285	650	30
13	1	285	0,5*	45*
14	5	285	0,5	45
* = линейное изменение				

Расплавленную ванну от компании Belmont metals поднимали, погружая в нее колбу, и реализовали массив CAMILE™. В данном массиве «линейное изменение» определяют как линейное изменение вакуума, температуры или скорости перемешивания в течение указанного времени этапа. Перемешивающая система автоматически калибровалась в промежутке между этапами 4 и 5. Типичные условия для проведения полимеризаций, катализируемых соединениями сурьмы, представляли собой приблизительно 285°C и приблизительно 250 ч./млн Sb в полимере. При прекращении эксперимента для образца полимера в данных условиях при крутящем моменте, эквивалентном приблизительно значению Ih.V. 0,80, время этапа в завершающем аппарате составляло приблизительно 58 минут и, таким образом, представляло собой величину времени, использующегося на этапе 10. По истечении 58 минут времени завершающей стадии вакуум стравливали, во время этапа 12 к

контрольному образцу, содержащему Sb, добавляли коммерческую рецептуру олигомерного сложного триэфира фосфорной кислоты и на этапе 13 вакуум восстанавливали для улучшения перемешивания на этапе 14. Для уменьшения количества присутствующего растворителя, который мог бы гидролизовать или гликолизовать полимер, перед введением коммерческой рецептуры олигомерного сложного триэфира фосфорной кислоты во время этапа 12 к ней не добавляли этиленгликоля, н-бутанола, воды или чего-либо еще. Коммерческую рецептуру олигомерного сложного триэфира фосфорной кислоты добавляли непосредственно при уровне содержания фосфора 9% (масс./масс.). Наименьшее объемное количество олигомерных сложных триэфиров фосфорной кислоты, которое воспроизводимо могло бы быть добавлено к полимеру при помощи шприца, составляло 0,02 мл, что соответствует целевому уровню содержания P в полимере, равному приблизительно 20 ч./млн.

После завершения реализации массива или лабораторного получения полимер охлаждали в течение приблизительно 15 минут, отделяли от стеклянной колбы, охлаждали в течение приблизительно 10 мин, а после этого немедленно помещали в жидкий азот. Полимер подвергали криогенному размалыванию до прохождения через сито на 3 мм. Образец, содержащий остаточный или свободный AA, хранят в замороженном виде вплоть до проведения для него измерения по методу ГХ в свободном пространстве над образцом в соответствии с документом ASTM # F2013-00.

Размолотый полимер анализировали для определения степени образования ацетальдегида, проводя переработку в течение 5 минут при 295°C в приборе для определения индекса расплава Tinius Olsen, также называемом выдавливающим пластометром, (AAGen 295/5), уровня содержания свободного AA (AAFN), уровня содержания металлов по методу рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, характеристической вязкости, цвета L*, a* и b*. Три тонких среза изготавливали, укладывали в стопку и подвергали испытанию на окраску тонкого среза. Полученные данные можно видеть в таблице 4.

Пример A

Для поликонденсации размолотый олигомер (103 г) отвешивали в полулитровую одногорлую круглодонную колбу. Использованный катализатор представлял собой тетрабутоксид титана, и его добавляли в колбу в виде раствора в н-бутаноле. В колбу добавляли тонеры, окрашивающие в красный и синий цвета, в количествах, продемонстрированных в таблице 4 для примера A. Количества тонеров, окрашивающих в красный и синий цвета, выбирали в попытке получения значения a* у тонкого среза и значения b* у тонкого среза, подобных тем, что были получены для сравнительного примера A и продемонстрированы в таблице 4. К колбе прикрепляли лопастное перемешивающее устройство из нержавеющей стали 316 L и полимерную крышку для стеклянной емкости. После прикрепления полимерной крышки к боковой консоли и продувочному шлангу проводили две продувки азотом.

Полимеризационный реактор эксплуатировали под управлением автоматизированной системы CAMILE™, запрограммированной для реализации следующего далее массива (таблица 2).

Таблица 2

Этап	Время, минуты	Температура, °C	Вакуум, Торр	Скорость перемешивания, об./мин
1	0,1	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140*	300*

4	1	270	140	300
5	10	270	51*	300
6	5	270	51	300
7	1	270	4,5*	300
8	20	270	4,5	300
9	2	270	0,8*	30*
10	66	270	0,8	30
11	3	270	650*	30
12	2	270	650	30
13	1	270	0,5*	45*
14	5	270	0,5	45
* = линейное изменение				

Расплавленную ванну от компании Belmont metals поднимали, погружая в нее колбу, и реализовали массив CAMILE™. В данном массиве «линейное изменение» определяют как линейное изменение вакуума, температуры или скорости перемешивания в течение указанного времени этапа. Перемешивающая система автоматически калибровалась в промежутке между этапами 4 и 5. Для сопоставления двух систем катализаторов при подобии времен пребывания в завершающем аппарате уровень содержания титана в данном примере составлял 10 ч./млн, а температура была относительно низкой, будучи равной 270°C. При прекращении эксперимента для образца полимера в данных условиях при крутящем моменте, эквивалентном приблизительно значению Ih.V. 0,80, время этапа в завершающем аппарате для экспериментов при катализе с использованием Ti составляло приблизительно 66 минут и, таким образом, представляло собой величину времени, использующегося на этапе 10. По истечении 66 минут времени завершающей стадии вакуум стравливали, во время этапа 12 добавляли коммерческую рецептуру олигомерного сложного триэфира фосфорной кислоты и на этапе 13 вакуум восстанавливали для улучшения перемешивания на этапе 14. Во время этапа 12 коммерческую рецептуру олигомерного сложного триэфира фосфорной кислоты добавляли непосредственно при уровне содержания фосфора 9% (масс./масс.), то есть к рецептуре ничего больше не добавляли. Наименьшее объемное количество олигомерных сложных триэфиров фосфорной кислоты, которое воспроизводимо могло бы быть добавлено к полимеру при помощи доступных шприцов, составляло 0,02 мл, что соответствует целевому уровню содержания P в полимере, равному приблизительно 20 ч./млн. Нижний предел количества P для одного и того же уровня содержания Ti, то есть нижний предел молярного соотношения P:Ti, до определенного момента также может быть эффективен. Например, в примере A молярное соотношение P:Ti, использующее значения, полученные по методу РФА, составляло 1,85. Сопоставимый результат ожидается при соотношении P:Ti 1; однако было трудно добавлять очень малое количество олигомерных сложных триэфиров фосфорной кислоты, необходимое для достижения молярного соотношения P:Ti 1 в лабораторном масштабе.

После завершения реализации массива или лабораторного получения полимер охлаждали в течение приблизительно 15 минут, отделяли от стеклянной колбы, охлаждали в течение приблизительно 10 мин, а после этого немедленно помещали в жидкий азот. Полимер подвергали криогенному размалыванию до прохождения через сито на 3 мм. Образец, содержащий остаточный или свободный AA, хранили в замороженном виде вплоть до проведения для него измерения по методу ГХ в свободном пространстве над образцом в соответствии с документом ASTM # F2013-00.

Размолотый полимер анализировали для определения степени образования

ацетальдегида, проводя переработку в течение 5 минут при 295°C в приборе для определения индекса расплава Tinius Olsen, также называемом выдавливающим пластометром, (AAGen 295/5), уровня содержания свободного АА (AAFN), уровня содержания металлов по методу рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, характеристической вязкости, цвета L*, a* и b*. Три тонких среза изготавливали, укладывали в стопку и подвергали испытанию на окраску тонкого среза. Полученные данные можно видеть в таблице 4. Сравнительный пример A и пример A иллюстрируют то, что получение полимерного сложного полиэфира при 270°C с использованием 10 ч./млн Ti может потребовать времени пребывания в завершающем аппарате или производительности, подобных тем, что и при получении полимерного сложного полиэфира при 285°C с использованием приблизительно 250 ч./млн Sb, даже несмотря на намного меньшую загрузку катализатора и на 15°C меньшую температуру в случае с Ti. В дополнение к этому, сравнительный пример A и пример A иллюстрируют меньший уровень содержания остаточного АА в твердых частицах сложного полиэфира и меньшую степень образования АА при плавлении на примере титанового катализатора в сопоставлении сурьмяным катализатором в случае добавления дезактиватора катализатора, в данном случае олигомерных сложных триэфиров фосфорной кислоты, на поздней стадии. Результаты демонстрируют также и то, что полимерный сложный полиэфир, полученный при катализе с использованием Ti, при добавлении дезактиватора катализатора на поздней стадии может быть окрашен до значения цвета b* у тонкого среза, подобного тому, что и у полимера, полученного при катализе сурьмой, в случае получения обоих материалов при подобных временах этапа завершающего аппарата. Светлота L* у тонкого среза в случае полимера, полученного при катализе с использованием Ti (пример A), была только на несколько единиц темнее, чем светлота L* у тонкого среза в случае полимера, полученного при катализе с использованием Sb (сравнительный пример A). Данное различие значений L* может несколько увеличиться при уменьшении количества окрашивающего в красный цвет тонера, добавленного в случае Sb для получения нейтрального или нулевого значения a* у тонкого среза, подобного тому, что и в случае Ti; однако, различие значений L* может несколько уменьшиться при уменьшении количества окрашивающего в синий цвет тонера, добавленного в случае Ti для получения значения b* у тонкого среза, более близкого тому, что и в случае Sb.

Сравнительный пример B

Использованную исходную смесь олигомеров получали из преимущественно терефталевой кислоты и этиленгликоля. Олигомер также содержал приблизительно 1,5 мольного процента приблизительно 35% цис-/65% транс-1,4-циклогександиметанола и приблизительно 1,2-1,3 массового процента диэтиленгликоля. Согласно данным протонного ЯМР/титрования карбоксильных концевых групп степень превращения кислотных групп составляла приблизительно 95%. Значение M_n у смеси олигомеров составляло приблизительно 766 г/моль, а значение M_w составляло приблизительно 1478 г/моль.

Для поликонденсации размолотый олигомер (103 г) отвешивали в полулитровую одногорлую круглодонную колбу. Использованный катализатор представлял собой тетрабутоксид титана, и его добавляли в колбу в виде раствора в н-бутаноле. Каких-либо тонеров в колбу не добавляли. К колбе прикрепляли лопастное перемешивающее устройство из нержавеющей стали 316 L и полимерную крышку для стеклянной емкости. После прикрепления полимерной крышки к боковой консоли и

продувочному шлангу проводили две продувки азотом. Полимеризационный реактор эксплуатировали под управлением автоматизированной системы CAMILE™, запрограммированной для реализации следующего далее массива (таблица 3).

Таблица 3

Этап	Время, минуты	Температура, °C	Вакуум, Торр	Скорость перемешивания, об./мин
1	0,1	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140	300*
4	1	270	140	300
5	10	270	25*	300
6	10	270	25	300
7	1	270	140*	300
8	2	270	140	300
9	1	270	25*	300
10	10	270	25	300
11	2	270	0,2*	30*
12	1	270	0,2	30
13	500#	270	0,2	30

* = линейное изменение; # = прекращение эксперимента по крутящему моменту

Расплавленную ванну от компании Belmont metals поднимали, погружая в нее колбу, и реализовали массив CAMILE™. В данном массиве «линейное изменение» определяют как линейное изменение вакуума, температуры или скорости перемешивания в течение указанного времени этапа. Перемешивающая система автоматически калибровалась в промежутке между этапами 4 и 5. Каких-либо соединений фосфора в данном эксперименте не добавляли. Этап завершающего аппарата (13) прекращали в соответствии с крутящим моментом перемешивающего устройства. Целевое значение Ih.V. составляло 0,80 дл/г. Целевой крутящий момент перемешивающего устройства указывали для каждой температуры завершающего аппарата и каждой полимеризационной установки. По мере увеличения молекулярной массы и соответствующего значения Ih.V. у расплава также увеличивается и вязкость расплава, что коррелировало с крутящим моментом, требуемым для проведения перемешивающим устройством оборота. Каждый эксперимент прекращали при трехкратном достижении целевого крутящего момента на перемешивающем устройстве.

После завершения реализации массива или лабораторного получения полимер охлаждали в течение приблизительно 15 минут, отделяли от стеклянной колбы, охлаждали в течение приблизительно 10 мин, а после этого немедленно помещали в жидкий азот. Полимер подвергали криогенному размалыванию до прохождения через сито на 3 мм. Образец, содержащий остаточный или свободный АА, хранили в замороженном виде вплоть до проведения для него измерения по методу ГХ в свободном пространстве над образцом в соответствии с документом ASTM # F2013-00.

Размолотый полимер анализировали для определения степени образования ацетальдегида, проводя переработку в течение 5 минут при 295°C в приборе для определения индекса расплава Tinius Olsen, также называемом выдавливающим пластометром, (AAGen 295/5), уровня содержания свободного АА (AAFN), уровня содержания металлов по методу рентгеноспектрального флуоресцентного анализа и характеристической вязкости. Полученные данные можно видеть в таблице 4.

Какого-либо соединения фосфора в сравнительном примере B на поздней стадии не добавляли. Уровень содержания фосфора, измеренный по методу РФА в

сравнительном примере B, составлял 1,9 ч./млн. Предел количественного определения фосфора по использующемуся методу РФА составляет приблизительно 2 ч./млн. Ниже 2 ч./млн приведенное количество фосфора может являться шумом. В случае недобавления соединения фосфора приведенные низкие уровни содержания фосфора (приблизительно 2 ч./млн или менее) могут являться шумом. В случае недобавления соединения фосфора и приведения уровня содержания 5 ч./млн могло бы иметь место загрязнение определенными следовыми количествами фосфора постфактум, такое как во время изготовления тонкого среза для испытания РФА. Данное загрязнение следовыми количествами предположительно не является настолько же эффективным, как и известное соединение фосфора, которое добавляют намеренно.

В случае недобавления соединений фосфора молярное соотношение (МС) P:Ti может оказаться недостоверным, в особенности в случае низких уровней содержания титана, подобных 5 ч./млн. Например, несмотря на видимое равенство МС P:Ti в сравнительном примере B приблизительно 0,3 фактически в образце фосфор может и не присутствовать, поскольку приведенный уровень содержания фосфора близок к пределу обнаружения.

Пример A иллюстрирует более низкий уровень содержания остаточного АА у твердых частиц сложного полиэфира и более низкую скорость образования АА при плавлении на примере сложного полиэфира, полученного при использовании титанового катализатора и с добавлением дезактиватора катализатора на поздней стадии, в сопоставлении со сложным полиэфиром, полученным при использовании титанового катализатора и без добавления дезактиватора катализатора на поздней стадии (сравнительный пример B). Уровень содержания остаточного АА в сравнительном примере B, вероятно, будет большим в случае использования в сравнительном примере B того же самого вакуума в завершающем аппарате, что и использованный в примере A.

Таблица 4

	Катализатор	Температура (градус C)	Время в завершающем аппарате (мин)	Sb согласно РФА (ч./млн)	Ti согласно РФА (ч./млн)	P согласно РФА (ч./млн)	Ih.V. (дл/г)	It.V. (дл/г)	AAFN [ч./млн]	AA Gen 295/5 [ч./млн]
Сравнительный пример A	Sb	285	58	248	0	18	0,831	0,881	20,95	22,19
Пример A	Ti	270	66		10	12	0,773	0,816	4,22	10,74
Сравнительный пример B	Ti	270	58		10	1,9	0,749		9,98	28,06

	Катализатор	Температура (градус C)	Время в завершающем аппарате (мин)	Тонер, окрашивающий в красный цвет. (ч./млн)	Тонер, окрашивающий в синий цвет. (ч./млн)	Sb согласно РФА (ч./млн)	Ti согласно РФА (ч./млн)	P согласно РФА (ч./млн)	Значение L* у порошка	Значение a* у порошка	Значение b* у порошка	Значение L* у тонкого среза	Значение a* у тонкого среза	Значение b* у тонкого среза
Сравнительный пример A	Sb	285	58	6,69	13,38	248	0	18	75,91	0,12	- 2,62	77,27	1,19	2,54
Пример A	Ti	270	66	9,06	18,13		10	12	74,76	-0,58	-4,8	73,8	0,06	1,84
Сравнительный пример B	Ti	270	58				10	1,9						

	Ti согласно РФА (ч./млн)	P согласно РФА (ч./млн)	Молярное соотношение P:Ti
Пример A	10	12	1,85
Сравнительный пример B	10	1,9	0,29

Примеры B, C и D

Для дополнительного сопоставления двух систем катализаторов при подобии времени пребывания на этапе завершающего аппарата уровень содержания титана выдерживали равным 5 ч./млн при одновременном увеличении температуры реакции до 289°C. Использовали массив таблицы 5.

Таблица 5

Этап	Время, минуты	Температура, °C	Вакуум, Торр	Скорость перемешивания, об/мин
1	0,1	289	730	0
2	10	289	730	150*
3	2	289	140*	300*
4	1	289	140	300
5	10	289	51*	300
6	5	289	51	300
7	1	289	4,5*	300

8	20	289	4,5	300
9	2	289	0,8*	30*
10	48	289	0,8	30
11	3	289	650*	30
12	2	289	650	30
13	1	289	0,5*	45*
14	5	289	0,5	45
* = линейное изменение				

Перед началом реакции к олигомерному ПЭТФ добавляли тонеры, окрашивающие в красный и синий цвета, при уровнях содержания, достаточных для получения подобных целевых значений цвета b*. В данных условиях время пребывания в завершающем аппарате для экспериментов при катализе с использованием Ti, прекращаемых по крутящему моменту при достижении целевого значения Ih.V. 0,8, составляло приблизительно 48 минут и, таким образом, представляло собой величину времени на этапе 10. Наименьшее объемное количество олигомерных сложных триэфиров фосфорной кислоты, которое воспроизводимо могло бы быть добавлено к полимеру при помощи шприца, составляло 0,02 мл, что соответствует целевому уровню содержания P в полимере, равному приблизительно 20 ч./млн. Нижний предел количества P для одного и того же уровня содержания Ti, то есть нижний предел молярного соотношения P:Ti, до определенного момента также может быть эффективен. Например, в примерах B и C молярное соотношение P:Ti, использующее значения, полученные по методу РФА, составляло приблизительно 4. Сопоставимые результаты ожидаются при P:Ti 1; однако было трудно добавлять очень малое количество олигомерных сложных триэфиров фосфорной кислоты, необходимое для достижения молярного соотношения P:Ti 1 в лабораторном масштабе, в особенности в случае уменьшения уровня содержания Ti до 5 ч./млн, как в данных примерах.

В следующей далее таблице эксперимент с использованием Sb является тем же самым, что и продемонстрированный ранее в сравнительном примере A. Вследствие трудностей, встречающихся при попытке достижения подобного целевого значения цвета b*, вариативности испытания или наличия одного эксперимента, когда добавляли большое количество фосфора, приводятся результаты для каждого эксперимента с титаном. В таблице 6 приводятся результаты анализа цветов a*, b* и L*.

Таблица 6

	Катализатор	Температура (градус C)	Время в завершающем аппарате (мин)	Sb согласно РФА (ч./млн)	Ti согласно РФА (ч./млн)	P согласно РФА (ч./млн)	Молярное соотношение P:Ti	Ih.V. (дл/г)	It.V. (дл/г)	AAFN (ч./млн)	AA Gen 295/5 (ч./млн)
Пример B	Ti	289	48		5	13	4,02	0,846	0,898	9,33	10,41
Пример C	Ti	289	48		5	13	4,02	0,847	0,899	9,71	11,16
Пример D	Ti	289	48	1	5	25	7,73	0,818	0,866	7,21	12,18
Сравнительный пример A	Sb	285	58	248	0	18		0,831	0,881	20,95	22,19

	Катализатор	Тонер, окрашивающий в красный цвет, ч./млн	Тонер, окрашивающий в синий цвет, ч./млн	Значение L* у 3 дисков	Значение a* у 3 дисков	Значение b* у 3 дисков	ТУПН (ссылка 9921W)	Значение L* у порошка	Значение a* у порошка	Значение b* у порошка	% степени кристалличности
Пример B	Ti	7,69	15,39	73,80	-0,24	4,19	0,997	73,3	-0,87	-2,41	34,1
Пример C	Ti	7,69	15,39	74,64	-1,18	2,36	0,993	73,69	-1,37	-3	34,7
Пример D	Ti	7,69	15,39	75,01	-2,14	1,02	0,996	74,29	-1,91	-2,96	34,1
Сравнительный пример A	Sb	6,69	13,38	77,27	1,19	2,54	0,967	75,91	0,12	-2,62	38,5

В соответствии с таблицей 6 низкие уровни содержания Ti, повышенные температуры поликонденсации и добавление дезактиватора катализатора на поздней стадии могут привести к получению твердых частиц ПЭТФ, характеризующихся более низким уровнем содержания остаточного AA и низкими скоростями образования AA при плавлении в сопоставлении с тем, что имеет место у контрольного образца, содержащего Sb. Пример D свидетельствует о том, что большее количество дезактиватора не всегда является лучшим в том смысле, что несмотря на возможный меньший уровень содержания остаточного AA меньшим было и значение It.V., и степень образования AA для переработки при 295°C в течение 5 минут была не

лучшей.

Примеры E, F и сравнительные образцы C, D

Данные примеры оценивали для определения количества окрашивающего вещества, необходимого для получения подобных уровней цвета b* у полностью составленных композиций полимерного сложного полиэфира, полученных при катализе с использованием титана и сурьмы. Кроме того, оценивали влияние количества окрашивающего вещества на значение цвета L*, время реакции до достижения подобных уровней значения It.V., уровень содержания остаточного AA в твердых частицах сложного полиэфира, а также степень образования AA при плавлении.

В примерах E и F добавляли органические тонеры, окрашивающие в синий и красный цвета, для достижения целевого значения цвета b* у диска, равного приблизительно 2 единицам CIELAB. Для увеличения скорости повторного нагревания полимера, полученного при катализе с использованием Ti, в целях обеспечения соответствия скорости повторного нагревания полимера, полученного при катализе с использованием Sb, добавляли небольшое количество (0,0005 г) магнитного железняка от компании Ferro.

В примерах E и F к полимерным сложным полиэфирам, полученным при катализе с использованием низких уровней содержания титана (5 ч./млн) при относительно низких температурах (270°C), добавляли фосфорсодержащие дезактиваторы катализатора. При прекращении эксперимента с получением полимера при крутящем моменте, эквивалентном приблизительно значению Ih.V. 0,80, время реакции составляло приблизительно 155 минут. Молярное соотношение P/Ti составляло, по меньшей мере, единицу. По истечении 155 минут времени полимеризации вакуум стравливали, добавляли соединение фосфора и вакуум восстанавливали для улучшения перемешивания.

В данных примерах соединением фосфора являлись либо фосфорная кислота, либо олигомерный сложный триэфир фосфорной кислоты. Во избежание потенциального уменьшения значения It.V. использовали концентрированную форму соединения фосфора. Благодаря использовании концентрированной формы соединения фосфора уменьшали количество присутствующего растворителя, который мог бы гидролизовать или гликолизовать полимер. Фосфорную кислоту добавляли в виде раствора в воде с концентрацией 85% (масс.). Наименьшее объемное количество фосфорной кислоты, которое воспроизводимо может быть добавлено к полимеру при помощи шприца, составляло 0,02 мл, что соответствует целевому уровню содержания P в полимере, равному приблизительно 80 ч./млн. Олигомерные сложные триэфиры фосфорной кислоты добавляли непосредственно при уровне содержания фосфора 9% (масс./масс.). Наименьшее объемное количество олигомерных сложных триэфиров фосфорной кислоты, которое воспроизводимо могло бы быть добавлено к полимеру при помощи шприца, составляло 0,02 мл, что соответствует целевому уровню содержания P в полимере, равному приблизительно 20 ч./млн.

Массив в таблице 7 представляет технологические условия получения полимеров, полученных при катализе титаном с использованием приблизительно 5 ч./млн Ti и использованием исходных материалов олигомерной смеси и количеств, описанных в примере 1, за исключением содержания в олигомерной смеси приблизительно 1,5 ДЭГ и степени превращения в диапазоне от приблизительно 90% до 95% при некоторых вариациях от партии к партии. Соединения фосфора добавляли на этапе 12. В соответствии со следующим далее массивом провели два эксперимента по получению полимеров - один для добавления фосфорной кислоты и один для добавления

олигомерных сложных триэфиров фосфорной кислоты.

Таблица 7

Этап	Время, минуты	Температура, °C	Вакуум, Торр	Скорость перемешивания, об/мин
1	0,1	270	730	0
2	10	270	730	150*
3	2	270	140*	300*
4	1	270	140	300
5	10	270	51*	300
6	5	270	51	300
7	1	270	4,5*	300
8	20	270	4,5	300
9	2	270	0,8*	30*
10	155	270	0,8	30
11	3	270	650*	30
12	2	270	650	30
13	1	270	0,5*	45*
14	5	270	0,5	45
* = линейное изменение				

Типичные условия для проведения полимеризаций, катализируемых соединениями сурьмы, представляли собой приблизительно 285°C и приблизительно 250 ч./млн Sb в полимере. При прекращении эксперимента для полимера при крутящем моменте, эквивалентном приблизительно значению Ih.V. 0,80, время реакции составляло приблизительно 58 минут. Для экспериментов, проводимых при катализе с использованием приблизительно 250 ч./млн Sb, использовали массив из таблицы 1. В сравнительных примерах C и D для достижения целевого значения цвета b* у дисков, равного приблизительно 2 единицам CIELAB, добавляли органические тонеры, окрашивающие в синий и красный цвета. На этапе 12 добавляли соединение (соединения) фосфора. В соответствии со следующим далее массивом провели два эксперимента по получению полимеров - один для добавления фосфорной кислоты и один для добавления олигомерных сложных триэфиров фосфорной кислоты.

В таблице 8 представлены аналитические результаты, сопоставляющие полимеры, полученные при катализе титаном и при катализе сурьмой со стабилизацией олигомерным сложным триэфиром фосфорной кислоты. Нижний предел количества P для одного и того же уровня содержания Ti, то есть нижний предел молярного соотношения P:Ti, до определенного момента также может быть эффективен. Например, в примере E молярное соотношение P:Ti, использующее значения, полученные по методу РФА, составляло приблизительно 4,5. Сопоставимые результаты ожидаются при P:Ti 1; однако было трудно добавлять очень малое количество олигомерных сложных триэфиров фосфорной кислоты, необходимое для достижения молярного соотношения P:Ti 1 в лабораторном масштабе, в особенности в случае уменьшения уровня содержания Ti до 5 ч./млн, как в данных примерах. Для достижения целевого значения цвета b* у дисков, равного приблизительно 2 единицам CIELAB, добавляли органические тонеры, окрашивающие в синий и красный цвета. Скорости повторного нагревания полимеров, полученных при катализе с использованием Ti, в пределах ошибки испытания соответствовали соответствующим характеристикам полимера, полученного при катализе с использованием Sb; поэтому магнитного железняка не добавляли.

Таблица 8

	Катализатор	Температура (градус C)	Время в завершающем аппарате (мин)	Sb согласно РФА (ч./млн)	Ti согласно РФА (ч./млн)	P согласно РФА (ч./млн)	Молярное соотношение P:Ti	Ih.V. (дл/г)	AAFN, ч./млн	AA Gen 295/5 (ч./млн)
Пример E	Ti	270	155		5	15	4,6	0,808	2,9	5,3
Сравнительный пример C	Sb	285	58	248	0	18		0,831	20,95	22,19

Катализатор	Тонер, окрашивающий в красный цвет, ч./млн	Тонер, окрашивающий в синий цвет, ч./млн	P, ч./млн	ItV, дл/г	Значение L* у 3 дисков	Значение a* у 3 дисков	Значение b* у 3 дисков	ТУПН (ссылка 9921W)	Значение L* у порошка	Значение a* у порошка	Значение b* у порошка	% степени кристалличности
Ti	8,69	17,39	15	0,855	75,68	0,03	0,92	0,97	73,69	-0,69	-4	39,3
Sb	6,69	13,38	18	0,881	77,27	1,19	2,54	0,967	75,91	0,12	-2,62	38,5

Количество AA, образовавшегося при плавлении в примере E (5 ч./млн Ti при 270°C с использованием 15 ч./млн добавленного на поздней стадии P из олигомерного сложного триэфира фосфорной кислоты), было очень малым (приблизительно 5 ч./млн) и определенно намного меньшим, чем то, что образуется для сравнительного примера C (приблизительно 22 ч./млн). Количество AA, образовавшегося в примере E, было меньшим, чем в примере A даже несмотря на температуру поликонденсации 270°C в обоих случаях. В примере E содержалась приблизительно половина Ti, присутствующего в примере A. Вследствие меньшего уровня содержания титана и несколько большего уровня содержания фосфора в примере E молярное соотношение P:Ti в примере E было большим, чем в примере A.

В то время как в сопоставлении со сравнительным примером C образец из примера E был несколько более темным (значение L* у тонкого среза, также называемое значением L* у 3 дисков), образец из примера E был также и более синим в сопоставлении с целевым значением b* у тонкого среза 2, тогда как образец из сравнительного примера C был ближе к цели; поэтому для обеспечения соответствия со сравнительным примером C требовалось меньше тонера, окрашивающего в синий цвет, таким образом, образец из примера E становился бы более светлым. С другой стороны, в сопоставлении с примером E образец из сравнительного примера C был более красным; поэтому для получения нейтрального значения a* у тонкого среза, подобного тому, что и в примере E, требовалось меньшее количество тонера, окрашивающего в красный цвет, таким образом, образец из сравнительного примера C становился бы более светлым.

В таблице 9 представлены аналитические результаты, сопоставляющие полимеры, полученные при катализе титаном и при катализе сурьмой со стабилизацией фосфорной кислотой. Нижний предел количества P для одного и того же уровня содержания Ti, то есть нижний предел молярного соотношения P:Ti, до определенного момента также может быть эффективен. Например, в примере F молярное соотношение P:Ti, использующее значения, полученные по методу РФА, составляло приблизительно 25. Сопоставимые результаты ожидаются при P:Ti 1; однако было трудно добавлять очень малое количество фосфорной кислоты, необходимое для достижения молярного соотношения P:Ti 1 в лабораторном масштабе, в особенности потому что фосфорная кислота является более концентрированной по фосфору в сопоставлении с олигомерными сложными триэфирами фосфорной кислоты, и в случае уменьшения уровня содержания Ti до 5 ч./млн, как в данных примерах.

Таблица 9

	Катализатор	Температура (градус C)	Время в завершающем аппарате (мин)	Sb согласно РФА (ч./млн)	Ti согласно РФА (ч./млн)	P согласно РФА (ч./млн)	Молярное соотношение P:Ti	Ih.V. (дл/г)	AAFN, ч./млн	AA Gen 295/5 (ч./млн)
Пример F	Ti	270	155	2	5	81	25,04	0,767	7,86	9,22
Сравнительный пример D	Sb	285	58	248		87		0,802	14,51	11,54

	Катализатор	Тонер, окрашивающий в красный цвет, (ч./млн)	Тонер, окрашивающий в синий цвет, (ч./млн)	P, ч./млн	It.V., дл/г	Значение L* у 3 дисков	Значение a* у 3 дисков	Значение b* у 3 дисков	ТУПН (ссылка 9921W)	Цвет L* у порошка	Цвета* у порошка	Цвет b* у порошка	% степени кристалличности
Пример F	Ti	7,6	15,2	81	0,809	75,47	-0,99	1,80	0,99	74,86	-1,35	-2,84	38,1
Сравнительный пример D	Sb	6,29	12,58	87	0,848	73,81	0,59	2,97	0,987	74,3	-0,41	-2,9	34,7

В сопоставлении со сравнительным примером D образец из примера F был более светлым (более высокое значение L* у тонкого среза или 3 дисков) и более синим (более низкое значение b* у тонкого среза или 3 дисков). Количество AA, образовавшегося в примере F, было большим, чем то, что образовалось в примере E. Это могло бы быть обусловлено источником фосфора и/или намного более высоким

молярным соотношением P:Ti в примере F.

Количество AA, образовавшегося в сравнительном примере D, было меньшим, чем то, что образовалось в сравнительных примерах A и C. Это могло бы быть обусловлено другим источником фосфора и более высоким уровнем содержания фосфора в сравнительном примере D.

Примеры G, H, I, J и сравнительные примеры E, F, G

Дезактиваторы катализатора могут быть добавлены после получения твердых частиц сложного полиэфира, например, в результате экструдирования. Перемешивание в расплаве для предварительно полученного полимера и дезактиваторов катализатора в стеклянной колбе приводит к получению сравнительно однородного распределения дезактиватора в полимере, несколько напоминающего то, что получают во время перемешивающего экструдирования или во время экструдирования в общем случае. В данных примерах используют методику перемешивания в расплаве, охарактеризованную в таблице 10 и использующую 100 г ПЭТФ, модифицированного при помощи приблизительно 2,6% (моль.) изофталевой кислоты и приблизительно 4,2% (моль.) диэтиленгликоля. Данный ПЭТФ получали в технологической линии производственного масштаба при приблизительно 10 ч./млн Ti и 0 ч./млн P (ничего не добавляли). Гранулы подвергали криогенному размалыванию до прохождения через сито на 2 мм, что облегчает проведение в стеклянной колбе перемешивания при помощи лопастного перемешивающего устройства. Получающиеся в результате размолотые материалы или порошки высушивают при 120°C в полном вакууме (25-30 дюймов (635-762 мм) ртутного столба) в течение ночи (приблизительно 16 часов) в вакуумном сушильном шкафу. После охлаждения колбы до приблизительно комнатной температуры в эксикаторе (приблизительно 1,5 часа) в колбу отвешивают дезактиватор катализатора.

Прикрепляли полимерную крышку с перемешивающим устройством и колбу два раза продували азотом. Автоматизированную систему CAMILE™ программируют для реализации следующего далее массива, приведенного в таблице 10.

Таблица 10

Этап	Время, минуты	Температура, °C	Вакуум, Торр	Перемешивание, об./мин	Мощность, кг-см	Оцениваемое время окончания
1	0,1	270	730	0	0	10:23:59
2	5	270	730	0	0	10:28:59
3	5	270	730	0	0	10:33:59
4	5	270	730	15*	0	10:38:59
5	4	270	730	35*	0	10:42:59
6	2	270	730	75*	0	10:44:59
7	5	270	730	75	0	10:49:59
* = линейное изменение						

В течение всего периода времени использовали умеренную продувку азотом. В ходе этапов 2 и 3 перемешивающее устройство медленно вращали вручную. По завершении реализации массива полимер отделяют от стеклянной колбы, охлаждают, разрубают и подвергают криогенному размалыванию до прохождения через сито на 3 мм. Размолотый полимер подвергают анализу на степень образования ацетальдегида, внутреннюю вязкость, цвета L*, a* и b*.

Нижний предел количества P для одного и того же уровня содержания Ti, то есть нижний предел молярного соотношения P:Ti, до определенного момента также может быть эффективен. Например, в примерах G, H, I и J молярное соотношение P:Ti, использующее значения, полученные по методу РФА, находилось в диапазоне

приблизительно от 8 до 9. Сопоставимые результаты ожидаются при P:Ti 1; однако было трудно добавлять очень малое количество соединения фосфора, необходимое для достижения молярного соотношения P:Ti 1 в лабораторном масштабе, в особенности, в случае концентрированных источников фосфора, использованных в данном примере.

Таблица 11

Пример	Добавка	Ti согласно РФА (ч./млн)	P согласно РФА (ч./млн)	Молярное соотношение P:Ti	Ih.V. (дл/г)	AA GEN 295/5 (ч./млн)	% уменьшения AA GEN	Значение L* у порошка	Значение a* у порошка	Значение b* у порошка
Сравнительный пример E	Отсутствует	10	0	0	0,797	36,285	-1,7	76,49	-3,18	7,82
Сравнительный пример F	Отсутствует	13	5	0,59	0,752	33,94	4,9	75,01	-3,07	7,71
Сравнительный пример G	Отсутствует	10	2	0,31	0,842	36,82	-3,2	75,95	-3,19	8,26
G	H_3PO_4	11	63	8,85	0,765	17,175	51,9	75,12	-3,07	6,89
H	ПФК	12	68	8,76	0,737	17,86	49,9	76,64	-3,19	6,36
I	H_3PO_3	11	64	8,99	0,731	17,315	51,5	75,33	-3,16	5,98
J	H_3PO_3	10	52	8,04	0,827	17,15	51,9	75,65	-3,25	6,27

Для случая в виде приблизительно 10 ч./млн Ti в полимере и приблизительно от 50 до 70 ч./млн P (молярное соотношение P:Ti в диапазоне от 8 до 9), добавленного в качестве дезактиватора катализатора, результаты таблицы 11 свидетельствуют о приблизительно 50%-ном уменьшении количества AA, образовавшегося в выдавливающем пластометре Tinius Olsen при 295°C в течение 5 минут, в сопоставлении со случаями недобавления дезактиватора катализатора. После добавления дезактиватора катализатора имеет место также и улучшение окраски сложного полиэфира, в частности, в виде меньшей степени желтой окраски или меньшего значения b*. В таблице 11 использовали широкий ассортимент дезактиваторов катализаторов, в том числе фосфорную кислоту (H_3PO_4), полифосфорную кислоту (ПФК) и фосфористую кислоту (H_3PO_3).

Примешивание в расплаве дезактиваторов катализаторов к предварительно выделенному полимеру представляло собой эффективный способ уменьшения степени образования AA. Часть или все количество дезактиватора катализатора можно добавлять после получения твердых частиц сложного полиэфира по способу получения исключительно в фазе расплава. Необязательно часть или все количество дезактиватора катализатора можно добавлять после получения твердых частиц сложного полиэфира по обычному способу получения (с включением твердофазной реакции). Возможности добавления дезактиватора катализатора после процесса получения твердых частиц сложного полиэфира включают перемешивающее экструдирование для изготовления частиц концентрата, которые могут быть примешаны к основной массе частиц перед последующими экструдированием или переработкой в расплаве, и/или добавление дезактиватора катализатора в экструдер или оборудование для переработки в расплаве, что представляет собой часть изготовления продукта, в том числе волокна, листа, пленки, пленки, лотка, трубы или преформы для бутылки, которую изготавливают при использовании экструдера в способе литьевого формования. Дезактиватор катализатор может быть добавлен в экструдер без примесей или в жидком носителе.

Пример K и сравнительный пример H

В данных примерах используют те же самые исходный полимер и методики, что и описанные в примерах G, H, I, J и сравнительных примерах E, F, G. Использованный массив перемешивания в расплаве является тем же, что и продемонстрированный в таблице 10. После завершения реализации массива или лабораторного получения полимер охлаждали в течение приблизительно 15 минут, отделяли от стеклянной колбы, охлаждали в течение приблизительно 10 мин, а после этого немедленно помещали в жидкий азот. Полимер подвергали криогенному размалыванию до прохождения через сито на 3 мм. Образец, содержащий остаточный или свободный AA, хранили в замороженном виде вплоть до проведения для него измерения по

методу ГХ в свободном пространстве над образцом в соответствии с документом ASTM # F2013-00.

Нижний предел количества P для одного и того же уровня содержания Ti, то есть нижний предел молярного соотношения P:Ti, до определенного момента также может быть эффективен. Например, в примере K молярное соотношение P:Ti, использующее значение, полученное по методу РФА, составляло приблизительно 10. Сопоставимые результаты ожидаются при P:Ti 1; однако было трудно добавлять очень малое количество фосфористой кислоты, необходимое для достижения молярного соотношения P:Ti 1 в лабораторном масштабе, в особенности в случае концентрированных источников фосфора, использованных в данном примере.

Таблица 12

Пример	Добавка	Ti согласно РФА (ч./млн)	P согласно РФА (ч./млн)	Молярное соотношение P:Ti	Ih.V. (дл/г)	AA FN (ч./млн)	AAGEN 295/5 (ч./млн)	Среднее значение L*	Среднее значение a*	Среднее значение b*
K	H_3PO_3	10	65	10,05	0,7	3,89	18,04	75,8	-2,31	5,76
Сравнительный пример H	Отсутствует	10	1		0,744	17,21	35,32	76,86	-1,99	7,21
CB-12						1,79	24,32			
CB-12							22,62			

В соответствии с таблицей 12 примешивание в расплаве дезактиватора катализатора к предварительно выделенному ПЭТФ, полученному при катализе с использованием Ti и без добавления какого-либо соединения фосфора, в результате приводит к большому уменьшению уровня содержания остаточного или свободного AA в твердых частицах сложного полиэфира, а также к уменьшению степени образования AA подобно тому, что наблюдается в примерах G, H, I и J.

Формула изобретения

1. Способ получения твердых частиц полимерного сложного полиэфира, включающий:

a) поликонденсацию композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира в присутствии композиции катализатора поликонденсации, содержащей, по меньшей мере, 5 млн$^{-1}$ соединений титана в расчете на массу композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира;

b) добавление к композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира соединения дезактиватора катализатора;

c) после достижения значения характеристической вязкости, равного приблизительно 0,69 дл/г или более, отверждение композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира до получения твердых частиц полимерного сложного полиэфира, которые не содержат добавленных акцепторов альдегида; и

d) снижение количества остаточного ацетальдегида в твердых частицах до уровня, равного 10 млн$^{-1}$ или менее, в твердом состоянии без увеличения значения характеристической вязкости у частиц более чем на приблизительно 0,03 дл/г, в твердом состоянии;

где соединение дезактиватора катализатора к композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира на стадии b) добавляют в одной или нескольких следующих позициях:

(i) в завершающий реактор поликонденсации расплавленного полимерного сложного полиэфира или в промежутке между упомянутым завершающим реактором и до режущего устройства для резки композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира на упомянутые твердые частицы; или

(ii) после увеличения значения характеристической вязкости у композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира, по меньшей мере, до 0,5 дл/г; или

(iii) по меньшей мере, при частичном стравливании вакуума, приложенного к

расплаву расплавленного полимерного сложного полиэфира, в случае использования такового; или

(iv) по истечении, по меньшей мере, 75% времени поликонденсации; или

(v) при достижении величины в пределах +/-0,10 дл/г от значения характеристической вязкости, полученного при отверждении; или

(vi) в течение 30 мин до отверждения расплава.

2. Способ по п.1, где композиция расплавленного полимерного сложного полиэфира содержит:

(a) дикарбокислотный компонент, содержащий, по меньшей мере, 92 мол.% остатков терефталевой кислоты или сложнодиэфирного производного терефталевой кислоты, и

(b) диольный компонент, содержащий, по меньшей мере, 92 моль.% остатков этиленгликоля,

при расчете на 100 мол.% остатков карбокислотного компонента и 100 мол.% остатков гидроксильного компонента в композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира.

3. Способ по п.1, где количество титана в частицах полимерного сложного полиэфира составляет количество в диапазоне от 5 млн$^{-1}$ до 15 млн$^{-1}$ при расчете на массу композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира.

4. Способ по п.1, где поликонденсацию продолжают до достижения значения характеристической вязкости, равного, по меньшей мере, 0,76 дл/г.

5. Способ по п.1, где дезактиватор катализатора содержит соединение фосфора.

6. Способ по п.1, где дезактиватор катализатора содержит фосфорную кислоту; фосфористую кислоту; пирофосфорную кислоту;

полифосфорную кислоту; карбоксифосфоновые кислоты, производные фосфоновой кислоты и любые их соли и сложные эфиры и производные.

7. Способ по п.1, где дезактиватор катализатора содержит соединение фосфора, присутствующее при молярном соотношении P:Ti, равном, по меньшей мере, 1:1.

8. Способ по п.5, где соединение фосфора добавляют в месте вблизи или в конце завершающего реактора или после завершающего реактора и до режущего устройства для резки расплавленного полимерного сложного полиэфира на частицы.

9. Способ по п.5, где соединение фосфора к расплавленному полимерному сложному полиэфиру добавляют после достижения расплавом сложного полиэфира значения характеристической вязкости, равного, по меньшей мере, приблизительно 0,74 дл/г.

10. Способ по п.5, где соединение фосфора к расплавленному полимерному сложному полиэфиру добавляют при достижении значением характеристической вязкости у расплава сложного полиэфира величины в пределах приблизительно +/-0,05 дл/г от значения характеристической вязкости у полимера при отверждении.

11. Способ по п.5, где соединение фосфора добавляют в завершающий реактор поликонденсации для расплавленного полимерного сложного полиэфира через трубу впускного отверстия, при этом упомянутое соединение фосфора содержится в части расплавленного полимерного сложного полиэфира, покидающей завершающий реактор и отправляемой на рециркуляцию обратно в завершающий реактор.

12. Способ по п.1, где уровень содержания остаточного ацетальдегида в твердых частицах полимерного сложного полиэфира уменьшают в результате введения частиц в емкость для получения в емкости слоя частиц и введения слоя в контакт с потоком газа, вводимым при расходе газа, не превышающем 0,15 SCFM (СКФМ - стандартный

кубический фут в минуту) (4,25 стандартного литра в минуту) на один фунт (0,454 кг) частиц в час, и отбора из емкости конечных частиц, содержащих пониженное количество остаточного ацетальдегида.

13. Способ по п.12, где твердые частицы полимерного сложного полиэфира вводят в емкость при температуре в диапазоне, по меньшей мере, от приблизительно 140°C вплоть до приблизительно 170°C.

14. Способ по п.12, где газ вводят в емкость при температуре, меньшей, чем приблизительно 70°C.

15. Способ по п.12, где газом является воздух.

16. Способ по п.12, где газом является азот.

17. Способ по п.12, где уровень содержания остаточного ацетальдегида в твердых частицах полимерного сложного полиэфира уменьшают в твердом состоянии до 2 млн$^{-1}$ или менее.

18. Способ по п.1, где твердые частицы характеризуются степенью образования ацетальдегида, равной приблизительно 12 млн$^{-1}$ или менее.

19. Способ изготовления изделий, включающий:

a. введение в зону переработки в расплаве:

(1) твердых частиц полимерного сложного полиэфира, полученных по способу получения только в фазе расплава и характеризующихся:

i. значением характеристической вязкости, равным, по меньшей мере, приблизительно 0,72 дл/г, для получения в результате полимеризации в фазе расплава,

ii. содержанием остатков композиции катализатора поликонденсации, содержащей, по меньшей мере, 5 млн$^{-1}$ соединений титана в расчете на сложный полиэфир,

iii. содержанием дезактиватора катализатора, содержащего соединение фосфора при молярном соотношении P:Ti в диапазоне от 0:1 до приблизительно 2,5:1,

iv. отсутствием акцепторов ацетальдегида,

v. уровнем содержания остаточного ацетальдегида, равным приблизительно 10 млн$^{-1}$ или менее, и

vi. степенью образования AA, меньшей, чем приблизительно 20 млн$^{-1}$;

(2) дополнительного дезактиватора катализатора, содержащего соединение фосфора в количестве, таком, чтобы молярное соотношение P:Ti у изделия было бы меньшим, чем 2,5:1; и

b. плавление частиц полимерного сложного полиэфира для получения композиции расплавленного полимерного сложного полиэфира; и

c. изготовление из композиции расплавленного полимера изделия, включающего лист, прядь, волокно или формованную деталь.

20. Способ по п.19, где твердые частицы полимерного сложного полиэфира содержат:

(a) дикарбокислотный компонент, содержащий, по меньшей мере, 92 мол.% остатков терефталевой кислоты или сложнодиэфирного производного терефталевой кислоты, и

(b) диольный компонент, содержащий, по меньшей мере, 92 мол.% остатков этиленгликоля,

при расчете на 100 мол.% остатков карбокислотного компонента и 100 мол.% остатков гидроксильного компонента в твердых частицах полимерного сложного полиэфира.

21. Способ по п.19, где изделие представляет собой преформу для бутылки.