

(19) Országkód:

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL**

## **SZABADALMI LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

**211 190 B**

(21) A bejelentés ügyszáma: 1975/91  
(22) A bejelentés napja: 1990. 10. 12.  
(30) Elsőbbségi adatok:  
89 119049 1989. 10. 13. EP  
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/NL 90/00152  
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 91/05815

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

**C 08 G 63/20**

C 08 G 63/78

C 08 J 11/06

(40) A közzététel napja: 1993. 05. 28.  
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1995. 11. 28.

(72) Feltaláló:

Ghisolfi, Guido, Tortona (IT)

(73) Szabadalmas:

Phobos N.V., Curacao, Holland Antillák (NL)

(74) Képvisező:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,  
Budapest

(54) **Eljárás nagy molekulatömegű poliészter gyanta folyamatos előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás nagy móltömegű poliészter gyanta kis móltömegű poliészter gyantából történő folyamatos előállítására, amelynek során a gyantát olvadt állapotban viszkozitásnövelő adalékanyaggal keverik, granulátummá alakítják, majd szilárd fázisú po-

likondenzációs reaktorban kezelik, ahol adalékanyagként egy aromás tetrakarbonsav dianhidridjét alkalmazják, és a polikondenzációs reakciót 170–220 °C hőmérsékleten végzik, amelynél a polikondenzációs reakciót legalább 3 órán keresztül végzik.

A találmány tárgya eljárás nagy móltömegű poliészter gyanta kis móltömegű poliészter gyantából történő folyamatos előállítására dianhidrid adalékanyaggal.

A találmány tárgya közelebbről olyan eljárás, amelynek során a poliészter gyantát olvadt állapotban nagy viszkozitás elérését elősegítő adalékanyaggal keverjük, granulátummá alakítjuk, majd szilárd fázisú polikondenzációs reaktorban kezeljük.

Ilyen eljárást ismertet a 4 147 738 számú USA-beli szabadalmi leírás, amely szerint adalékanyagként aromás polikarbonátot alkalmaznak. Az eljárásban a gyorsítószert elágazóláncú kopoliészterrel együtt keverik.

A 4 132 707 számú USA-beli szabadalmi leírás szerint az elágazóláncú komponens poli(1,4-butilén-tereftalát)-tal (PBT) vagy polietilén-tereftalát (PET) és PBT keverékével keverik, amelynek során megfelelő olvadék viszkozitású elágazóláncú kopoliésztert kapnak.

A találmány feladata olyan új eljárás kidolgozása, amely lehetővé teszi a szilárd fázisú polikondenzációval elérhető feljavítás kinetikájának növelését az ismert eljárások kinetikájához viszonyítva

A találmány értelmében ezt a feladatot úgy oldjuk meg, hogy a gyantát egy aromás tetrakarbonsav dianhidridjével keverjük.

A találmány tárgya tehát eljárás nagy móltömegű poliészter gyanta kis móltömegű poliészter gyantából történő folyamatos előállítására, amelynek során a gyantát olvadt állapotban viszkozitásnövelő adalékanyaggal keverjük, granulátummá alakítjuk, majd szilárd fázisú polikondenzációs reaktorban kezeljük, ahol adalékanyagként egy aromás tetrakarbonsav dianhidridjét alkalmazzuk, és a polikondenzációs reakciót 170–220 °C hőmérsékleten végezzük. A találmány szerinti eljárás jellemző vonása, hogy a polikondenzációs reakciót legalább 3 órán keresztül végezzük.

Előnyösen alkalmazhatók dianhidridként piromellitsav-dianhidrid, benzofenon-dianhidrid, 2,2-bisz(3,4-dikarboxi)-fenil-propán-dianhidrid, 3,3',4,4'-bifenil-tetrakarbonsav-dianhidrid, bisz(3,4-dikarboxi-fenil)-éter-dianhidrid, bisz(3,4-dikarboxi-fenil)-tioéter-dianhidrid, biszfenol-A-biszéter-dianhidrid, 2,2-bisz(3,4-dikarboxifenil)-hexafluor-propán-dianhidrid, 2,3,6,7-naftalén-tetrakarbonsav-dianhidrid, bisz(3,4-dikarboxifenil)-szulfon-dianhidrid, 1,2,5,6-naftalén-tetrakarbonsav-dianhidrid, 2,2',3,3'-bifenil-tetrakarbonsav-dianhidrid, hidrokinnon-biszéter-dianhidrid, bisz(3,4-dikarboxifenil)-szulfoxid-dianhidrid, 3,4,9,10-perilén-tetrakarbonsav-dianhidrid vagy ezek elegyei.

Dianhidridként különösen előnyösen alkalmazható a piromellitsav-dianhidrid, a 3,3',4,4'-benzofenon-tetrakarbonsav-dianhidrid és ezek elegyei.

Ezen belül külön kiemeljük a piromellitsav-dianhidridet (PMDA).

A „poliészter gyanta” kifejezés alatt értjük a kopoliészter gyantákat is. Az eljárás előnyösen megvalósítható alkilén-tereftalátokkal és kopoli(alkilén-tereftalát)-okkal az injekciós olvadék, a buborékos olvadék és az extrúziós eljárással, amelyek előnyösen alkalmazhatók fonalak olvadákszálhúzás eljárással történő előállítására.

A poliészter gyantát a dianhidriddel előnyösen egy

ellentétes irányban forgó, egymástól független nyílással ellátott kettős csavaros extruderben keverjük 200–350 °C közötti hőmérsékleten a polimer vagy a kopolimer olvadáspontjától függően.

5 Az ilyen típusú extruder alkalmazása lehetővé teszi a dianhidrid megfelelő eloszlását az olvadékban, és elkerüli a dianhidrid lokálisan jelentkező magas koncentrációjából a nagy reakcióképesség következtében származó problémákat. Az ilyen típusú extruder keverő hatása exponenciális teljesítményt mutat, ami nagyon rövid tartózkodási időt tesz lehetővé.

A találmány szerinti eljárás előnyösen alkalmazható nagy viszkozitású PET vagy COPET előállításához. Az ismert eljárások hátránya, hogy a feljavítási idő (vagyis a szilárd fázisú polikondenzációs reaktorban szükséges tartózkodási idő), amit a szilárd fázis hőmérséklete határoz meg, még magasabb szilárd fázisú hőmérséklet értékeknél is különösen hosszú. A magas hőmérséklet, így 220 °C feletti hőmérséklet csak a PET vagy COPET esetében alkalmazható, amelynek olvadáspontja 250 °C felett van. A 250 °C alatti olvadáspontú COPET szilárd fázisú kezelése csak 200 °C alatt végzett folyamatos polikondenzációs folyamatban lehetséges. Ilyen hőmérséklet-tartományban a termék tartózkodási ideje a szilárd fázisú polikondenzációs reaktorban 15–38 óra, amelynek során a kiindulási gyanta mintegy 0,6 dl/g belső viszkozitása 0,8–1,1 dl/g értékre növelhető. Magasabb reaktorhőmérséklet alkalmazása esetén a COPET hozzátapad a reaktorhoz, és megszakítja a termelési folyamatot.

30 A találmány szerinti eljárás lehetővé teszi a belső viszkozitás azonos mértékű fokozását 3–5 órás tartózkodási idő mellett, amely jelentős mértékben növeli a termelőegység termelékenységét.

35 A találmány szerinti eljárás folyamatos üzemmódban megvalósítható, vagyis anélkül, hogy az olvadék polimerizálás és a keverési lépés közé szünetet iktassunk. Ebben az esetben az extruderbe közvetlenül a megolvadt, kis móltömegű poliészter gyantát vezetjük.

40 Az extruder táplálható azonban valamely más berendezésben előállított szilárd poliészter granulátummal is.

Az extruderhez előnyösen nagyteljesítményű olajos vákuumszivattyút kapcsolunk, amely a reakcióelegyen lévő illékony részek eltávolítása és így alacsony acetaldehid tartalmú gyanta előállítása érdekében lehetővé teszi 2,66 Pa-nál nagyobb vákuum előállítását.

45 A PMDA optimális koncentrációja a poliészter gyantára vonatkoztatva előnyösen 0,1–1 tömeg%, de alkalmazható ennél kisebb vagy nagyobb koncentrációban is.

50 Az extruderben mért tartózkodási idő általában 30–120 másodperc, és az olvadék hőmérséklete a poliészter vagy kopoliészter olvadáspontjához és az alkalmazott dianhidridhez igazodik, értéke előnyösen 200–350 °C.

55 A lokálisan jelentkező esetleges nagy PMDA koncentráció elkerülése érdekében a PMDA-t előnyösen kristályos PET porral hígítjuk (1 tömegrész PMDA és 5 tömegrész PET por). Ez az intézkedés lehetővé teszi a PMDA homogén eloszlását az olvadékban, ami bizto-

sítja a végtermék belső viszkozitásának jobb reprodukálhatóságát, és gátolja a gélképződést.

A kettős csavaros extruderből távozó reaktív olvadékokat folyamatosan pelletáljuk valamely ismert víz alatti pelletáló rendszer vagy fonálpelletáló rendszer felhasználásával.

A találmány szerinti eljárás következtében a pellet mérete nem befolyásolja a végső belső viszkozitást.

A találmány szerinti eljárás különösen előnyösen alkalmazható a zúzott palackból származó, újra felhasznált PET feljavítására.

A találmány szerinti eljárást közelebbről az alábbi példákkal világítjuk meg anélkül, hogy az oltalmi kör a példákra korlátozódna.

#### 1. példa

90 ppm acetaldehidet tartalmazó PET olvadékokat (belső viszkozitás 0,57 dl/g) adagolunk folyamatosan 20 kg/h mennyiségben egy PET olvadék gyártó berendezésből egy ellentétes irányban forgó, egymástól független nyílással ellátott kettős csavaros extruderbe. Egy gravimetriás adagolóval 600 g/óra mennyiségben 20 tömeg% koncentrációjú kristályosított PET porban felvett (PET por belső viszkozitása 0,58 dl/g) piromellitsav-dianhidrid keveréket adagolunk az extruderbe. A kísérlet paraméterei a következők:

- piromellitsav-dianhidrid mennyisége a PET, olvadékban 0,6 tömeg%
- csavar sebesség 500 fordulat/perc,
- hossz/ átmérő arány 48,
- belső hőmérséklet 282 °C
- termék olvadék hőmérséklete 298–302 °C
- átlagos tartózkodási idő 35–50 másodperc,
- vákuum 20–23 kPa.

Extruder présként egylyukú prést alkalmazunk. Egy fonálpelletálóval henger alakú, 5 mm átmérőjű és 5 mm hosszúságú PET pelletet vágunk, amelynek belső viszkozitása  $0,6 \pm 0,02$  dl/g.

A PET pelletek acetaldehid tartalma 4,5–7,2 ppm a vizsgálat alatt. A termék belső viszkozitása két hetes vizsgálati periódus alatt állandó. A termék olvadáspontja 256 °C.

A találmány szerinti eljárással előállított, módosított PET pelletet folyamatosan egy szilárdfázisú polikondenzáló berendezésbe vezetjük a 86 830 340.5 számú európai szabadalmi bejelentés szerint. A szilárd fázis hőmérséklete 202 °C, tartózkodási ideje 5 óra. A feljavított termék belső viszkozitása  $1,6 \pm 0,022$  dl/g. Ez azt jelenti, hogy a módosított PET feljavításának kinetikája értelmében a belső viszkozitás változás óránként 0,108 dl/g. A termék gélmentes, acetaldehid tartalma 0,5 ppm, és buborékos olvadékmódszerrel közvetlenül csomagolóanyagként extrudálható (lásd a 4. példát). A módosítás nélküli standard PET (kiindulási belső viszkozitás 0,57 dl/g) feljavításának kinetikája ugyanezen a hőmérsékleten (203 °C) óránként csak 0,013 dl/g.

#### 2. példa

Az 1. példában leírt módon járunk el, azzal a különbséggel, hogy a piromellitsav-dianhidrid mennyisé-

gét változtatjuk a PET olvadék mennyiségéhez viszonyítva. A piromellitsav-dianhidriddel kevert PET olvadék kiindulási belső viszkozitása 0,62 dl/g. A 2.5 és 2.6 számú kísérletben összehasonlítást végzünk adalékanyag nélküli PET olvadékkal, amelynek kiindulási belső viszkozitása 0,57 dl/g. A mérési eredményeket az 1. táblázatban foglaljuk össze.

1. táblázat

Kísérlet	PMDA (tömeg%)	Feljavítási hőmérséklet (°C)	Feljavítási idő (h)	Végtermék belső viszkozitása (dl/g)	Kinetika (dl/g/h)
2.1	0,6%	202	5	1,16	0,108
2.2	0,45%	202	5	0,885	0,053
2.3	0,3%	202	5	0,794	0,0348
2.4	0,1%	216	5	0,78	0,032
2.5	0,00	202	5	0,635	0,013
2.6	0,00	216	5	0,685	0,023

#### 3. példa

Az 1. példában leírt módon járunk el, azzal a különbséggel, hogy polietilén-tereftalát olvadék helyett kopolietilén-tereftalát/izoftalát olvadékokat (COPET-IPA) alkalmazunk. A piromellitsav-dianhidrid mennyisége 0,6 tömeg%. A kezdeti belső viszkozitása 0,59 dl/g. A kísérletet különböző izoftalát savmennyiségekkel végezzük a kopolimer össz savtartalmára vonatkoztatva. A mérési eredményeket a 2. táblázatban adjuk meg.

2. táblázat

Kísérlet száma	Izoftalát-sav mennyisége (mól%)	Olvadáspont (°C)	Feljavítási hőmérséklet (°C)	Feljavítási idő (h)	Végtermék belső viszkozitása (dl/g)	Végtermék olvadáspontja (°C)	Kinetika (dl/g/h)
3.1	7%	234	181	5	0,925	232	0,067
3.2	10%	227	181	5	0,99	225	0,08

#### 4. példa

A találmány szerinti eljárással módosított feljavított PET-ből, belső viszkozitás 1,16 dl/g, folyamatos eljárással ásványvízhez alkalmazható 1 literes palackot készítünk. Ehhez SIDEL DSL2C típusú buborékos olvadék berendezést alkalmazunk. A csavar hőmérséklet 280 °C, a buborék nyomás 3,8–4,0 bar.

A palack tömeg 34,5–35,5 g, ami a kísérlet 8 óras időtartama alatt állandó volt.

A palack átlátszó, gél vagy kristályhiba nem található, fényes.

A palack maximális függőleges terhelése 24,3–25,2 kg/cm<sup>2</sup>.

Az anyag acetaldehid tartalma a palack nyakánál 2,7 µg/l.

### 5. példa

A 4. példában leírt módon járunk el, azzal a különbséggel, hogy 0,79 dl/g belső viszkozitású módosított feljavított PET-t alkalmazunk.

A gyantából kapott palack maximális függőleges terhelése 21,2–22,3 kg/cm<sup>2</sup>.

Az anyag acetaldehid tartalma a palack nyakánál 2,4 µg/l.

### 6. példa

Az 1. példában leírt módon járunk el (feljavítási hőmérséklet 202 °C), azzal a különbséggel, hogy 3,3',4',4'-benzofenon-tetrakarbonsav-dianhidridet (olvadáspont 228 °C) alkalmazunk 0,98 tömeg% koncentrációban a PET gyantára vonatkoztatva. Az extrúziós lépés után mérhető belső viszkozitás 0,64 dl/g, a végső belső viszkozitás (5 órás polikondenzálás után) 1,36±0,022 dl/g. A kinetika 0,144 dl/g/h.

### 7. példa

Az 1. példában leírt módon járunk el, azzal a különbséggel, hogy változtatjuk az extruder nyomását, és a PET gyanta PMDA-val történő keverése közben 2,7–3,3 kPa értéken tartjuk. A módosított PET belső viszkozitása a kettős csavaros extruderben történő összekeverés után 0,78±0,02 dl/g

A termék acetaldehid tartalma a szilárd fázisú polikondenzációs feljavítás után kisebb, mint 0,5 ppm. A végtermék belső viszkozitását és a feljavítás kinetikáját a feljavítás hőmérsékletének és tartózkodási idejének függvényében a 3. táblázatban adjuk meg.

3. táblázat

Kíséret sz.	Feljavítási hőmérséklet (°C) és idő (h)	Végtermék belső viszkozitása (dl/g)	Kinetika (dl/g/h)
7.1	170°–8 óra	0,966	0,023
7.2	195°–4 óra	1,22	0,110
7.3	202–3 óra	1,36	0,195

### 8. (összehasonlító) példa

Az 1. példában leírt módon járunk el (feljavítási hőmérséklet 202 °C), azzal a különbséggel, hogy három különböző, ismert adalékanyagot alkalmazunk a PET-vel történő keveréshez.

A 4. táblázatban megadott vizsgálati paraméterek és eredmények egyértelműen mutatják, hogy a feljavítás kinetikája lényegesen rosszabb, mint a találmány szerinti eljárás során.

4. táblázat

Kíséret sz.	Adalékanyag és mennyiség (tömeg%)	Belső viszkozitás (dl/g)			Kinetika (dl/g/h)
		Extrudálás előtt	Extrudálás után	Polikondenzálás után	
8.1	piromellitsav 0,8	0,57	0,625	0,745	0,024

Kíséret sz.	Adalékanyag és mennyiség (tömeg%)	Belső viszkozitás (dl/g)			Kinetika (dl/g/h)
		Extrudálás előtt	Extrudálás után	Polikondenzálás után	
8.2	trimellitsav-anhidrid 0,6	0,57	0,61	0,715	0,021
8.3	pentaeritritol 0,6	0,57	0,62	0,745	0,025

### Analitikai vizsgálat

A belső viszkozitást 0,5 g poliészter pellett 100 ml fenol/tetraklór-etán 60:40 tömegarányú elegyében felvett oldatban 25 °C hőmérsékleten mérjük. A szabad acetaldehid tartalmat gázkromatográfiásan a 2 834 162 számú NSZK-beli közrebocsátási iratban leírt módon határozzuk meg. A palack acetaldehid tartalmát a 4 764 323 számú USA-beli szabadalmi leírásban leírt módon határozzuk meg.

### SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás nagy móltömegű poliészter gyanta kis móltömegű poliészter gyantából történő folyamatos előállítására, amelynek során a gyantát olvadt állapotban viszkozitásnövelő adalékanyaggal keverjük, granulátummá alakítjuk, majd szilárd fázisú polikondenzációs reaktorban kezeljük, ahol adalékanyagként egy aromás tetrakarbonsav dianhidridjét alkalmazuk, és a polikondenzációs reakciót 170–220 °C hőmérsékleten végezzük, azzal jellemezve, hogy a polikondenzációs reakciót legalább 3 órán keresztül végezzük.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy adalékanyagként piromellitsav-dianhidridet, benzofenon-dianhidridet, 2,2-bisz(3,4-dikarboxifenil)-propán-dianhidridet, 3,3',4,4'-bifenil-tetrakarbonsav-dianhidridet bisz(3,4-dikarboxi-fenil)-éter-dianhidridet, bisz(3,4-dikarboxi-fenil)-tioéter-dianhidridet, biszfenol-A-biszéter-dianhidridet, 2,2-bisz(3,4-dikarboxifenil)-hexafluor-propán-dianhidridet, 2,3,6,7-naftalén-tetrakarbonsav-dianhidridet, bisz(3,4-dikarboxifenil)-szulfon-dianhidridet, 1,2,5,6-naftalén-tetrakarbonsav-dianhidridet, 2,2',3,3'-bifenil-tetrakarbonsav-dianhidridet, hidrokinon-biszéter-dianhidridet, bisz(3,4-dikarboxifenil)-szulfoxid-dianhidridet, 3,4,9,10-perilén-tetrakarbonsav-dianhidridet vagy ezek elegyét alkalmazzuk.
3. A 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy adalékanyagként piromellitsav-dianhidridet vagy 3,3',4,4'-benzofenon-tetrakarbonsav-dianhidridet vagy ezek elegyét alkalmazzuk.
4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a keverést ellentétes irányban forgó, egymástól független nyílással ellátott kettős csavaros extruderben végezzük.
5. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve,

hogy az anhidridet először poliészter porban diszpergáljuk, majd az extruderbe vezetjük

6. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az extruder nyomását 20 kPa alatti értékre állítjuk.

7. A 4. vagy 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az extruderben lévő olvadt poliészter

hőmérsékletét 200–350 °C közötti értékre, tartózkodási idejét 30–120 sec közé állítjuk

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a dianhidridet a poliészter gyantára vonatkoztatva 0,1–1 tömeg% mennyiségben adagoljuk az extruderbe.