

(19)



(10) **LT 5236 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patent numeris: **5236** (51) Int. Cl.⁷: **C08G 63/00**
- (21) Paraiškos numeris: **2004 094**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2004 10 19**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2005 04 25**
- (45) Patent paskelbimo data: **2005 06 27**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/US03/13132**
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **2003 04 28**
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: **2004 10 19**
- (30) Prioritetas: **60/379676, 2002 05 09, US**
- (72) Išradėjas:
Jens Peter WIEGNER, DE
Volkmar VOERCKEL, DE
Dietmar RUNKEL, DE
Gunter FEIX, DE
Hans STAEUBER, CH
- (73) Patent savininkas:
EQUIPOLYMERS GMBH, Berthastrasse 13, 06258 Schkopau, DE
- (74) Patentinis patikėtinis:
Rita LAURINAVIČIŪTĖ, UAB „Metida“, Gedimino pr. 45-6, LT-01109 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Katalizatorių sistemos, skirtos polikondensacijos reakcijoms
- (57) Referatas:

Išradimas susijęs su naujomis katalizatorių sistemomis, skirtomis poliesterių, tinkamų, pavyzdžiui, polietileno terftalato ir jo kopolimerų gamybai, sintezei. Katalizatorių sistema pagal išradimą susideda iš stibio arba germanio junginio, heterogeninio katalizatoriaus komponento ir fosfato rūgšties arba fosfito rūgšties esterio, kaip stabilizatoriaus. Polikondensacijos greitis abejose skystos fazės ir kietos fazės (kietos būsenos) polikondensacijoje gali būti padidintas 30-100 procentų su mažais heterogeninio komponento pridėjimais.

Išradimas susijęs su naujomis katalizatorių sistemomis, skirtomis poliesterių sintezei, pavyzdžiui, polietileno tereftalato ir jo kopolimerų gamybai.

Poliesterių, tokių kaip polietileno tereftalato, sintezė reikalauja panaudoti katalizatorius polikondensacijos pakopose (lydymo fazėje ir, galbūt, kietoje būklėje). Literatūroje galima rasti eilę patentų, kurie aprašo kataliziškai aktyvių medžiagų panaudojimą. Šiandien pramonėje, polietileno tereftalato gamyboje, ypatingai naudojami stibio ir titano junginiai. Tai taip pat pažymėta eilėje patentų, kurie aprašo tokių junginių panaudojimą. Poliesteryje tirpūs stibio junginiai, kaip polikondensacijos katalizatoriai, yra aprašyti JAV patentuose 3965071, 3998793, 4039515, 4116942, 4133800, 4454312, 5750635 ir 5780575. Modifikuoti stibio dariniai (stabilizuoti medžiagomis su dvigubomis jungtimis, siekiant užkirsti kelią metalinio stibio redukcijai) yra, pavyzdžiui, patentų US 4067856, US 4067857 ir US 4130552 objektas. Trimelličio rūgšties esterių stibio druskos taip pat yra naudojamos kaip katalizatoriai polietileno tereftalato gamyboje (US 5478796).

Sulfonrūgšties, titanato ir stibio (arba germanio) junginių derinys yra JAV patento 5905136 objektas. JAV patentai 5286836 ir 5714570 pažymi stibio ir titano junginių derinius, kaip kataliziškai aktyvius. Šiame kontekste taip pat turi būti pažymėtas JAV patentas 6372879. Šiame patente aprašyti katalizatorių sistemų sinergetiniai poveikiai atsiranda, kai yra naudojamos komplekso titanas/stibis/(oksalatas) sistemos. Germanio junginiai taip pat apibūdinti kaip katalizatoriai, skirti polikondensacijos reakcijai (US 5378796, US 5830981, US 5837786 ir US 5837800). Tačiau dėl ekonominių priežasčių šių junginių panaudojimas netapo plačiai paplitęs.

Kelių metalų junginių derinys yra aprašytas US 4122107 (Sb/Zn(Ca,Mn); US 4356299, US 4501878 ir US 5286836 (Ti/Sb); US 5565545 ir US 5644019 (Sb/Ge); US 5608032 ir US 5623047 (Sb/Co(Mg,Zn,Mn,Pb)). Mažiausiai vienas komponentas iš šių kompleksinių katalizatorių yra "klasikinis" polikondensacijos katalizatorius: arba stibis, arba titanas, arba germanis. Tinkamiausiu atveju, šių sistemų aktyvumas priklauso nuo gryno stibio junginio aktyvumo svyravimo.

Galiausiai JAV patento 5656716 objektu yra disperguoti titanatai.

Kartu nusodinti titano ir silicio junginiai ir titano ir cirkonio junginiai yra aprašyti JAV patentuose 5684116 ir 5789528.

Polikondensacijos katalizatorius, kurio pagrindą sudaro zeolitai (šarminiai arba žemės šarminiai modifikuoti aliuminio silikatai) yra apsaugoti JAV patente 5733969.

Patento WO 01/42335 objektas yra hidrotalcitų, kaip aktyvių katalizatorių, skirtų polikondensacijos reakcijoms, panaudojimas. Šie junginiai pasižymi didesniu aktyvumu, negu, pavyzdžiui, stibio junginiai, ypatingai skystos fazės (lydymosi fazė).

Ypatingai teikiama pirmenybė stibio junginių panaudojimui, kadangi katalizuotų polikondensacijos reakcijų selektyvumas yra didžiausias ir polikondensacijos reakcijos greitis yra adekvatus. Nepageidaujamų skilimo produktų, tokių kaip acetaldehidai, kiekis apdorotame poliesteryje yra mažiausias palyginus su, pavyzdžiui, titano junginiais.

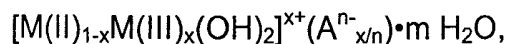
Tačiau stibio junginių, tokių kaip stibio oksido, stibio acetato arba stibio glikoliato, kaip katalizatorių, skirtų polikondensacijos reakcijoms, panaudojimas yra leidžiamas tik nustatytose ribose, kadangi šios medžiagos yra fiziologiškai nepriimtinos, kaip sunkiųjų metalų junginiai. Dėl šios priežasties yra neįmanoma padidinti polikondensacijos reakcijų reakcijos greitį neribotam laikui, didinant katalizatorių koncentraciją. Kita ekonomiškai netinkamo reakcijos greičio priežastis yra faktas, kad dviejų reakcijos pakopų (lydymosi fazė ir kieta būseną) greitis priklauso ne tik nuo temperatūros, bet taip pat labai smarkiai nuo lakių reakcijos produktų, tokių kaip etileno glikolis, difuzijos.

Išradimo pagrindinis tikslas – atskleisti katalizatorių sistemą, skirtą poliesterių, ypatingai poli(etileno tereftalato) ir jo kopoliesterių sintezei, kurios žymiai padidintas katalizatorių aktyvumas, ji neveikia arba tik minimaliai veikia poliesterių su pritaikymu susijusias savybes. Be to, šių sistemų panaudojimas turėtų būti fiziologiškai saugus.

Netikėtai buvo atrasta, kad naudojant tam tikrus dalinai jau žinomus polikondensacijos katalizatorius, reakcijų greičiai lydymosi fazėje ir kietame būvyje, gaminant polietileno tereftalatą, gali žymiai padidėti be neigiamo

poveikio poliesterio kokybei. Šios naujos katalizatorių sistemos, remiantis išradimu, susideda iš:

- a) klasikinio polikondensacijos katalizatoriaus iš stibio, germanio arba titano junginių, tokių kaip stibio acetatas, stibio oksidas, stibio glikoliatas, germanio oksidas arba tetrabutilo titanatas,
- b) kito, heterogeninio katalizatoriaus, tokio kaip hidrotalcitas arba hidrotalcito tipo junginiai, kurių bendra formulė:



kurioje M(II) reiškia divalenčius metalus, ypač magnį, cinką, nikelį, varį, geležį(II) arba kobaltą (II); M(III) reiškia trivalenčius metalus, tokius kaip aliuminis arba geležis(III) ir

A reiškia anijonus, tokius kaip karbonatai, boratai arba titanilo junginiai, ir

- c) stabilizatoriaus, geriau fosfato rūgščių arba fosfito, arba fosfonorūgščių esterio.

Buvo netikėtai atrasta, kad šių katalizatorių deriniai pasižymi sinergetiniais poveikiais. Polikondensacijos greitis kietoje fazėje prie 250 – 300°C temperatūros gali būti padidintas 30 - > 100 procentų su nedideliais heterogeninio komponento (maždaug 5 – 50 masės mln.d.) pridėjimais. Panaši situacija yra kietos fazės polikondensacijoje (kieta būseną) prie 180 – 230°C temperatūros. Su 5 – 50 masės mln.d. heterogeninio komponento, tik nedaug kataliziškai aktyvaus kietame būvyje, pridėjimais, čia taip pat šios polikondensacijos reakcijos greitis gali būti padidintas iki 50 procentų.

Šios naujos katalizatorių sistemos geriau yra naudojamos sekančia kompozicija:

stibio arba germanio junginiai 50 – 1000 masės mln.d., heterogeninis katalizatorius 1 – 100 masės mln.d. (priklausomai nuo dalelių dydžio) ir fosfato arba fosfito rūgščių esteriai 5 – 500 masės mln.d. Heterogeniniai katalizatoriai geriau yra naudojami dalelių dydžiais tarp 50 nm ir maždaug 3μm. Ypač pabrėžiama teikiama sistemoms, kuriose homogeninio/heterogeninio veikimo katalizatoriaus santykis yra nuo 100:1 iki 1:5, geriau nuo 80:1 iki 5:1.

Išradimas bus atskleistas žemiau įgyvendinimo pavyzdžiais. Susintetintų poliesterių ribinis klampos skaičius (IV) buvo nustatytas Scott firmos (AVSPro)

prietaisu, imant 250 mg poliesterio, ištirpinto 50 ml fenolyje/dichlorbenzene (1:1).

Acetaldehido nustatymas išskirtuose produktuose vykdomas sekančia procedūra:

PET medžiaga buvo iš anksto atvėsinta skystame azote ir sumalta ultracentrifuginiame malūne. Susmulkinta medžiaga tuoj pat buvo susverta į buteliuką su viršerdve ir hermetiškai uždaryta nepralaidžiomis dujomis su pertvara. Po 90 min. pastovios 150°C temperatūros palaikymo viršerdvės mėginyje, dujų bandinys žinomame slėgyje buvo praleistas per GC (dujų chromatografija) koloną.

Poliesterių susintetinimui buvo panaudota sekanti procedūra:

Į 200 L legiruoto plieno reaktorių buvo iš anksto patalpinta suspensija iš 60,675 kg tereftalio ir 1,44 kg izoftalio rūgšties 31,6 kg etileno glikolyje. Kol maišoma, į šios reakcijos mišinį pridedamas tinkamas kiekis iš stibio triacetato, 8,125 g kobalto acetato tetrahidrato 1000 g etileno glikolyje ir 34,65 g tetrametilamonio hidroksido 500 g etileno glikolyje. Sandariai uždarytas reaktorius buvo kaitinamas iki 272°C. Aukšto spaudimo konteinerio lėtas slėgio mažinimas prasidėjo prie 2,8 bar. Po maždaug 20 min. normaliame slėgyje buvo pridėta heterogeninio katalizatoriaus 500 g etileno glikolyje ir 4 g Irgafos P-EPQ, kaip glikolio tirpalo.

Sekanti buvo pradėta skystos fazės polimerizacija, lėtai sudarant vakuumą. Po maždaug 60 min. buvo gautas galutinis maždaug 4 mbar vakuumas. Reakcijos pabaiga buvo nustatyta, pasiekus nustatytą sukimo momentą.

Reakcijos talpoje su azotu buvo sumažintas slėgis, ir reaktorius buvo ištuštintas vandens vonioje per įvairius purkštukus per maždaug 60 minučių laikotarpį. Produkto gijos tuo pat buvo granuliuotos.

1 lentelė pateikia skystos fazės polikondensacijos reakcijos laikų bendrą vaizdą.

1 lentelė. Skystos fazės polikondensacijos reakcijos laikas ir klampumas, kai panaudota katalizatorių sistemos funkcija.

Bandymo NR.	Katalizatorius (masės mln.d.)	Heterogeninis katalizatorius (masės mln.d.)	Reakcijos laikas (min.)	Klumpumo skaičius DIN ISO 1628/5 (ml/g)	Ribinis klampumo skaičius (dl/g) ³⁾
1 (palyginamasis pavyzdys)	Stibio acetatas (640) ¹⁾	0	185	74,2	0,643
2 (igyvendimo pavyzdys)	Stibio acetatas (640) ¹⁾	Hidrotalcitas Pural Mg 61 HT ⁴⁾ (50)	90	78,9	0,68
2 (igyvendimo pavyzdys)	Stibio acetatas (640) ¹⁾	Hidrotalcitas Pural Mg 61 HT (25)	93	77,9	0,672
2 (igyvendimo pavyzdys)	Stibio acetatas (640) ¹⁾	Hidrotalcitas Pural Mg 61 HT (10)	95	75,4	0,661
2 (igyvendimo pavyzdys)	Stibio acetatas (490) ²⁾	Hidrotalcitas Pural Mg 61 HT (50)	90	80,2	0,69

1) atitinka maždaug 250 masės mln.d. stibio koncentraciją poliesteryje,

2) atitinka maždaug 200 masės mln.d. stibio koncentraciją poliesteryje,

3) o-chlorfenolyje,

4) SASOL firmos prekių ženklas.

1 lentelė aiškiai parodo, kad net mažiausi heterogeninio komponento pridėjimai įgalina žymiai padidinti polikondensacijos greitį lydymosi fazėje.

Jeigu poliesterys yra numatomas panaudoti maisto produktų pakavimui, tada po polikondensacijos reakcijos skystoje fazėje seka taip vadinama kietos būsenos polikondensacija. Šios procedūrinės pakopos tikslas yra smarkiai sumažinti šalutinius produktus, tokius kaip acetaldehidas, susidariusius lydymosi fazės polikondensacijos metu ir tuo pačiu padidinti ribinį klampumo skaičių. Klumpumo padidinimas yra būtinas tam, kad būtų pasiektos galutinio produkto pageidaujamos mechaninės savybės. Ši reakcija yra vykdoma prie

180 – 230°C temperatūros. Procedūrinė pakopa yra ypatingai brangi dėl poreikio panaudoti gryną azotą, kaip darbinės dujas.

Kietos būsenos polikondensacija vyksta pagal procedūrą, aprašytą žemiau. Kietos būsenos reakcija buvo atliekama BUEHLER Co. laboratoriniame stikliniame reaktoriuje pulsuojančiame užpildytame skysčiais stovė. 3 kg amorfinio PET rutuliukų buvo patalpinta į reaktorių, prieš tai įkaitintą iki 150°C. Darbinių dujų (azotas) masės srovė, tekanti per PET, buvo 125 Nm³/h. Maždaug 15 m³/h azoto buvo pašalinta iš cirkuliacijos per pašalinimo atšaką ir patalpinta į azoto talpyklą. PET kristalizacija ir džiovinimas buvo vykdomi prie 170°C virš 2,5 h periodą, pridedant amorfinio PET rutuliukų. Po to vykdoma kietos būsenos reakcija 6 h periodu, esant 210°C temperatūrai ir minėtiems parametrams (masės srovė, pašalintas kiekis). Pastoviais intervalais buvo paimta 50g bandinių, nedarant poveikio proceso parametrams.

2 lentelė žemiau pateikia ribinio klampos skaičiaus reikšmes, gautas kietos būsenos poliesterių polikondensacijos su įvairiomis katalizatorių sistemomis metu.

2 lentelė. SSP (kietos būsenos polikondensacijos) greitis, kaip katalizatorių sistemos funkcija

Bandymo Nr.	Katalizatorių sistemos	SSP laikas (h)	ΔV (dl/g)
1 (palyginamasis pavyzdys)	260 masės mln.d. Sb	0	0
		2	0,058
		4	0,116
		7	0,173
2 (igyvendinimo pavyzdys)	200 masės mln.d. Sb/50 masės mln.d. HT/100 masės mln.d. P-EPQ	0	0
		1,75	0,061
		3	0,112
		4,75	0,163
3 (igyvendinimo pavyzdys)	260 masės mln.d. Sb/25 masės mln.d. HT/150 masės mln.d. P-EPQ	0	0
		1,75	0,079
		3	0,125
		4,75	0,166
4 (igyvendinimo pavyzdys)	260 masės mln.d. Sb/50 masės mln.d. HT/100 masės mln.d. P-EPQ	0	0
		1,75	0,068
		3	0,115
		4,75	0,18
		6	0,215

2 lentelė parodo žymų katalizatorių sistemos pagal išradimą poveikį reakcijos greičiui kietos būsenos polikondensacijoje.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Katalizatorių sistemos, skirtos poliesterių, tinkamų, pavyzdžiui, polietileno tereftalato ir jo kopolimerų gamybai, sintezei, susidedančios iš:
 - a) stibio, germanio arba titano junginio,
 - b) heterogeninio katalizatoriaus ir
 - c) pasirinktinai stabilizatoriaus.
2. Katalizatorių sistemos, skirtos polikondensacijos reakcijoms, pagal 1 punktą, besiskiriančios naudojamais stibio ir germanio junginiais, kurie yra stibio acetatas, stibio oksidas, stibio glikoliatas, germanio oksidas arba tetrabutilo titanatas.
3. Katalizatorių sistemos, skirtos polikondensacijos reakcijoms, pagal 1 punktą, besiskiriančios naudojamu heterogeniniu katalizatoriumi, kuris yra hidrotalcitai, kurių bendra formulė $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-}_{x/n}) \cdot m H_2O$, kurioje M(II) yra divalenti metalai, ypač magnis, cinkas, nikelis, varis, geležis(II) arba kobaltas(II); M(III) yra trivalentis metalas, pavyzdžiui, aliuminis arba geležis(III) ir A yra anijonai, pavyzdžiui, karbonato, borato arba titanilo junginiai.
4. Katalizatorių sistemos, skirtos polikondensacijos reakcijoms, pagal 1 punktą, besiskiriančios naudojamais stabilizatoriais, kurie yra fosfato rūgšties arba fosfito, arba fosfonorūgščių esteriai.
5. Katalizatorių sistemos, skirtos polikondensacijos reakcijoms, pagal 1 punktą, besiskiriančios 50 – 1000 masės mln.d. stibio arba germanio junginio, 1 – 1000 masės mln.d. heterogeninio katalizatoriaus ir 5 – 500 masės mln.d. stabilizatoriaus panaudojimu.
6. Katalizatorių sistemos, skirtos polikondensacijos reakcijoms, pagal 1 punktą, besiskiriančios heterogeninio katalizatoriaus frakcija, kurios dalelių dydis yra 50 – 100 nm.

7. Katalizatorių sistemos, skirtos polikondensacijos reakcijoms, pagal 1 punktą, besiskiriančios homogeninio su heterogeniniu katalizatorių frakcijų santykiu, kuris yra 100:1 su 1:5.
8. Katalizatorių sistemos, skirtos polikondensacijos reakcijoms, pagal 7 punktą, besiskiriančios homogeninio su heterogeniniu katalizatorių frakcijų santykiu, kuris yra 80:1 su 5:1.
9. Polietileno tereftalato, gauto pagal ankstesnius punktus panaudojimas, skirtas butelių, lakštų ir pluoštų gamybai.