

(19)



(10) **LT 5352 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **5352** (51) Int. Cl. (2006): **C08G 63/00**

(21) Paraiškos numeris: **2005 105**

(22) Paraiškos padavimo data: **2005 12 09**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2006 04 25**

(45) Patent paskelbimo data: **2006 07 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/EP2004/005060**

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **2004 05 12**

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: **2005 12 09**

(30) Prioritetas: **103 22 099.2, 2003 05 15, DE**

(72) Išradėjas:

Mathias SCHOENNAGEL, DE

Michael WITSCHAS, DE

Ahmet Celalettin TURAN, TR

(73) Patent savininkas:

ADVANSA B. V., Kruisweg 829, NL-2132 NG Hoofddorp, NL

(74) Patentinis patikėtinis:

**Marius JAKULIS - JASON, AAA Baltic Service Company, Jasinskio g. 16B,
Biurų centras Victoria, LT-01112 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

Poliesterių gamybos polimerizacijos katalizatorius, polietilentereftalato gavimo būdas ir polimerizacijos katalizatoriaus panaudojimas

(57) Referatas:

Išradimas susijęs su polimerizacijos katalizatoriumi, skirtu poliesterių gavimui. Katalizatorius turi aliuminio hidroksidą ir/arba aliuminio acetatą, kaip pirmąjį komponentą ir trietilfosfatą arba trietilfosfonoacetatą, kaip antrąjį komponentą. Išradimas taip pat susijęs su polimerizacijos procesu, gaunant polietilentereftalatą iš dimetiltereftalato ir etilenglikolio arba tereftalio rūgšties ir etilenglikolio, atitinkamai, peresterinimo arba polikondensacijos būdu. Išradimas taip pat susijęs su aliuminio hidroksido ir/arba aliuminio acetato panaudojimu derinyje su trietilfosfatu arba trietilfosfonoacetatu, kaip polimerizacijos katalizatoriumi, gaminant poliesterus polikondensacijos arba peresterinimo būdu.

Išradimas susijęs su polimerizacijos katalizatoriumi, skirtu poliesterių gamybai, o ypačiai – polietilentereftalato gamybai.

Linijiniai poliesteriai gali būti pagaminti kondensacine polimerizacija tarp dikarboksirūgščių arba jų funkcinių darinių, tokių kaip anhidridai arba chloridai, iš vienos pusės, ir diolių - iš kitos pusės. Poliesteriai iš alifatinių dikarboksirūgščių negali būti tiesiogiai panaudojami dėl jų mažo minkštėjimo intervalo, tuo tarpu tereftalio rūgšties linijiniai poliesteriai yra svarbūs komerciškai kaip tekstilės pluoštai arba presuojamosios medžiagos. Iš šių tereftalio rūgšties poliesterių svarbiausias yra polietilentereftalatas.

Polietilentereftalatas gali būti pagamintas tereftalio rūgšties ir etilenglikolio polikondensacijos būdu. Polikondensacija vykdoma dviem pakopomis. Pirmojoje pakopoje tereftalio rūgštis esterifikuojama glikolio pertekliumi 190-280 °C temperatūroje azoto atmosferoje. Glikolio esteris susidaro kaip tarpinis produktas. Antrojoje pakopoje kondensacija vykdoma sumažintame slėgyje ir 290 °C temperatūroje dalyvaujant, pavyzdžiui, metalo oksido katalizatoriui. Glikolio perteklius, atpalaiduotas gamybos metu, yra nudistiliuojamas. Klampi kondensacijos masė yra išspaudžiama iki norimo klampumo, atšaldoma vandenyje ir susmulkinama. Polietilentereftalatas susideda iš molekulių grandinės, turinčių moliarinę masę nuo 15000 iki 30000 g/mol. Jis yra dalinai kristalinis ir polietileno tereftalatas gali pasiekti nuo 30 % iki 40 % kristališkumą. Dėl jo mažo kristalizacijos laipsnio, jis taip pat gali būti pagamintas amorfinės rūšies, kvenčingo būdu.

Kaip ir iš tereftalio rūgšties ir etilenoglikolio, polietilentereftalatas taip pat gali būti pagamintas ir dimetiltereftalato ir etilenglikolio peresterifikavimo būdu.

US-A-5674801 aprašo polietilenterftalato gavimo būdą panaudojant polimerizacijos katalizatorių, apimantį kobalto druską derinyje su aliuminio chloridu, aliuminio hidroksidu, aliuminio acetatu arba aliuminio hidrochloridu.

Didelės molekulinės masės polietileno tereftalatas dažnai turi nepageidaujamą spalvą dėl likusių katalizatoriaus priemaišų nuo tereftalio rūgšties gamybos. Šios katalizatoriaus priemaišos apima manganą, cinką, geležį ir molibdeną. Cituotas JAV patentas US-A-5674801 aprašo metalo katalizatoriaus liekanų atskyrimą naudojant fosfato rūgštį, kad gautų galutinį produktą, kuris būtų idealiai bespalvis arba baltas. Žinoma, kad dauguma metalų derinyje su fosfato rūgštimi stipriai

rūgštinėje aplinkoje sudaro heteropolirūgštis. Tikėtina, kad metalų priemaišų atskyrimas fosfato rūgštimi yra paremtas šia reakcija. Nepatogumas toks, kad naudojama fosfato rūgštis yra stipri ir labai agresyvi rūgštis.

Šio išradimo tikslu yra pateikti polimerizacijos katalizatorių, skirtą poliesterių gamybai, ir polietilentereftalato gavimo polimerizacijos būdą, pagal kurį galima pagaminti poliesterus ir ypatingai polietilentereftalatą, kad neturėtų nerimą keliančios spalvos, o būtų idealiai bespalvis arba baltas. Agresyvių rūgščių panaudojimas yra išvengtas. Kitu šio išradimo tikslu yra gamybos būdas tokių poliesterių, kurie turi nedaug dietilenglikolio ir karboksilo grupių polimere, ir kuris be to, turi labai gerą verplumą, nepaliekantį jokių nuosėdų ant filjerių, ir gerą šiluminį stabilumą.

Šie tikslai pasiekiami aukščiau minėto polimerizacijos katalizatoriaus parinkimu, kuris turi aliuminio hidroksidą ir/arba aliuminio acetatą, kaip pirmąjį komponentą ir bent jau vieną fosfato rūgšties arba fosfono rūgšties esterį, kaip antrąjį komponentą.

Iš minėtųjų aliuminio junginių, geriausiai tinka aliuminio hidroksidas dėl jo nedidelio toksiškumo ir jo atitikimo aplinkosauginiams reikalavimams.

Pagal šį išradimą, gali būti pateikta polimerizacijos katalizatoriaus du komponentai mišinio pavidale. Tačiau, norint panaudoti polimerizacijos katalizatorių kuo lanksčiau, yra geriau, kai pirmasis ir antrasis komponentai yra atskirti ir sudaro rinkinį. Šiuo atveju, komponentai gali būti sumaišyti pagal norimus santykius tiesiog prieš panaudojimą arba gali būti sudėti į polimerizacijos įkrovą vienas po kito poliesterio gamybos metu.

Ypatingai naudinga, kai nustatyta, kad antrasis komponentas turi būti trietilfosfatas ir trietilfosfonacetatas. Nustatyta, kad šie junginiai yra nerimą keliančių metalų, geriausi kompleksodariai.

Naudingiausia, kai pirmasis komponentas ir/arba antrasis komponentas yra suspensija arba tirpalas mono- arba dietilenglikolyje. Tai palengvina katalizatoriaus valdymą. Kadangi poliesterių gamyboje etilenglikolis yra svarbus diolio komponentas, tai diolio panaudojimas suspensijos arba tirpalo pavidalu nebereikalauja panaudoti kitus tirpiklius, kuriuos vėliau reikėtų pašalinti iš sistemos.

Išradimas taip pat pateikia polimerizacijos būdą, kuriuo gaunamas polietilentereftalatas iš dimetiltereftalato ir etilenglikolio arba tereftalio rūgšties ir etilenglikolio, atitinkamai, peresterinimo arba polikondensacijos būdu. Pagal šį išradimą, pradinių medžiagų reakcija vykdoma dalyvaujant aliuminio hidroksidui ir/arba aliuminio acetatui ir bent jau vienam fosfato rūgšties arba fosfono rūgšties esterui.

Aliuminio hidroksidas ir/arba aliuminio acetatas panaudojami naudingai, jeigu jų koncentracija yra nuo 50 iki 3500 m.d., geriau, kai nuo 1000 iki 2500, skaičiuojant nuo galutinio

polietilentereftalato produkto. Koncentracija, mažesnė už 50 m.d. yra nepakankamai efektyvi, o koncentracija, didesnė už 3500 m.d. yra nebūtina, nes ji neduoda didesnės naudos.

Šio išradimo būde yra naudingiau, jeigu fosfato rūgšties arba fosfono rūgšties esteriais naudojami, atitinkamai, trietilfosfatas ir trietilfosfonacetatas.

Trietilfosfato ir trietilfosfonacetato koncentracija yra naudinga, jeigu ji paruošta nuo 5 iki 150 m.d., skaičiuojant nuo gauto polietilentereftalato. Pagal išradimą polimerizacijos procese yra naudinga, jeigu aliuminio hidroksido ir/arba aliuminio acetato pridedama į reakcijos mišinį kaip 5-50 % suspensiją etilenglikolyje prieš reakcijos pradžią, o pradinių medžiagų reakcija sėkmingai vykdoma nuo 270 iki 300 °C temperatūroje ir nuo 13332 Pa iki 133,32 Pa slėgyje. Šios sąlygos yra palankios sukurti geriausią reakcijos greitį.

Kai polietileno tereftalatas gaminamas tiesiogine terftalio rūgšties ir etilenglikolio polikondensacija, tai naudinga, jeigu trietilfosfatas ir/arba trietilfosfonacetatas yra pridedami peresterinimo metu. Iš kitos pusės, kai polietileno tereftalatas gaminamas dimetiltereftalato ir etilenglikolio peresterinimo būdu, tai naudingiau, jeigu trietilfosfatas ir/arba trietilfosfonacetatas pridedami po peresterinimo.

Šis išradimas taip pat pateikia aliuminio hidroksido ir/arba aliuminio acetato panaudojimą derinyje su bent jau vienu fosfato rūgšties arba fosfono rūgšties esteriu kaip polimerizacijos katalizatoriumi gaminant poliesterius polikondensacijos arba peresterinimo būdu.

Pagal šį išradimą, polimerizacijos katalizatoriaus ir polimerizacijos proceso panaudojimas sudaro galimybę nepanaudojant agresyvios fosfato rūgšties pagaminti poliesterius ir polietileno tereftalatą, kurie yra bespalviai iki baltumo ir turi polimere nedaug dietilenglikolio ir karboksilo grupių. Produktai pasižymi geru verplumu, nepaliekant jokių nuosėdų ant filjerių, ir geru šiluminiu stabilumu.

Išradimas bus geriau suprantamas pateikiant įgyvendinimo pavyzdžius:

1. Palyginamasis pavyzdys: standartinis būdas su stibio trioksidu ir H_3PO_4

Į peresterinimo kolonos 15 lėkštę, iš 23 lėkščių, paduodamas 4770 kg/h greičiu dimetiltereftalatas (DMT). Į 18 lėkštę tiekimas 2950 kg/h greičiu monoetilenglikolis (MEG). Kartu su monoetilenglikoliu ištirpintoje formoje paduodamas 2,21kg/h $Mn(CH_3COO)_2 \times 4H_2O$, kaip peresterinimo katalizatorius.

Kolona šildoma šildytuvu naudojant šilumos perdavimo skystį (Dowtherm®, registruotas Dow Chemical Co. prekės ženklas). DMT ir MEG reaguoja vienas su kitu aukštesnėje temperatūroje veikiami katalizatoriaus, ir sudaro monomerą ir metanolį žemiausioje 242 ± 2 °C

temperatūroje. Metanolis kondensuojamas kolonos viršuje ir dalinai deflegmuoja į koloną temperatūros reguliavimo tikslais.

Į peresterinimo kolonos dugną pastoviai pakraunamas 140 kg/h greičiu stibio trioksidas, ištirpintas MEG'e, kaip polimerizacijos katalizatorius. Šis greitis atitinka 3,35 kg/h Sb_2O_3 .

Po to, dugne pasigaminęs monomeras monomero linija perkeliamas į polimerizacijos koloną. 6,0 l/h 10 % fosfato rūgšties MEG'e, kas atitinka 0,714 kg/h H_3PO_4 , įpurškiama į monomero liniją, kad dezaktyvuotų mangano acetatą. Toliau, 54 l/h 20 % TiO_2 suspensijos MEG'e, kas atitinka 13,8 kg/h TiO_2 , įpurškiama į monomero liniją, kaip blizgesio pašalintoją. Dvi medžiagos intensyviai maišomos su monomeru.

Monomeras, stibio trioksido poveikyje, pradeda polimerintis polimerizacijos kolonos 16 lėkštėje iki 292 °C temperatūros, šildymas aprūpinamas šildytuvu, šildomu šilumos perdavimo skysčiu (Dowtherm®) ir vakuumas pasiekia iki 2133,12 Pa. 95 % MEG'o, atpalaiduoto šios reakcijos metu, susikondensuoja polimerizacijos kolonos viršuje ir pašalinama iš proceso.

Po to, forpolimeras eina sunkio ir spūdžio pakitimais per sifono liniją į horizontaliai išdėstytą katilą, turintį maišiklį, sudarytu iš daugybės diskų. Tuo metu forpolimeras polimerizuojasi 295 °C temperatūroje ir 266,64 Pa slėgyje iki norimo klampumo (= vidutinei molekulinei masei), po to MEG pašalinimas. Klampumas reguliuojamas vakuumo reguliavimu iki 22,5 NRLV, kas atitinka IV (ribiniam klampos skaičiui) apie 0,65.

NRLV, klampų santykio matas, yra 25 °C temperatūroje kapiliariniame viskozimetre tekėjimo laiko santykis gryno tirpiklio su polimero tirpalu. Tirpalą sudaro 4,75 masės % polimero tirpiklyje. Tirpiklis yra heksafluorizopropanolis.

Po to, galutinai pagamintas polimeras pumpuojamas 4788 kg/h kiekiu į verptuvą ir 290 °C temperatūroje per filjeres suformuoja 15 dtex pluoštą, turintį tuščiavidurę angą, kurios tuštuma sudaro 20 % ir oru staigiai atšaldoma žemiau 50 °C temperatūros.

Po to gijos šlapiai ištempiamos iki 6,1 dtex, jos susukamos, refleksuojamos, sukarpos ir paverčiamos į gniutulus.

2. Išradimo pavyzdys su $\text{Al}(\text{OH})_3$ ir trietilfosfonacetatu (TEPA)

Standartinis būdas su stibio trioksidu ir H_3PO_4 pakartojamas toje pačioje įrangoje ir tose pačiose sąlygose, išskyrus tai, kad nepridedama stibio trioksido ir H_3PO_4 .

Vietoje to, į peresterinimo kolonos dugną pridedama 6,0 kg/h 30 % trietilfosfonacetato (TEPA) monoetilenglikolyje (MEG), kas atitinka 1,8 kg/h TEPA'o.

Mišinio paruošimui, TEPA, kurio grynumas mažiausiai 98 % ir maksimalus rūgščių skaičius yra 2,0 mg KOH/g, kambario temperatūroje maišant pridedamas į atitinkamą MEG'o kiekį.

70 kg/h $\text{Al}(\text{OH})_3$ 20 % suspensijos MEG'e, kas atitinka 14 kg/h $\text{Al}(\text{OH})_3$, įpurškiama į monomero liniją.

Mišinio paruošimui, $\text{Al}(\text{OH})_3$, kurio grynumas mažiausiai 99 %, vandens kiekis sudaro maksimum 0,35 %, maksimum yra 0,25 % tirpus Na_2O_5 ir vidutinis dalelės dydis yra 0,25 μm , maišant pridedamas į atitinkamą MEG'o kiekį.

3. Lentelė, kurioje palyginami standartinis ir išradimo pavyzdžiai

Parametras	Standartas	Išradimas
Mase dažyto pluošto spalva (Minolta kolorimetras)		
L spalva, išskirtinai	86,5	88,5
B spalva, išskirtinai	6,4	6,8
A spalva, išskirtinai	0,7	0,0
Polimero analizė		
Mn, m.d.	114	111
P, m.d.	38	40
Sb, m.d.	269	16*
$\text{Al}(\text{OH})_3$, m.d.	10*	3053
TiO_2 , %	0,289	0,288
DEG (dietilenglikolis), %	0,63	0,64
Ištemptas pluoštas (elastingumas)		
Pradinis putlumas, cm	10,0	10,3
Sustiprintas putlumas, cm	2,1	2,2
Savitoji tempimo jėga, cN/dtex	2,6	2,9
Ištįsa, %	30	31

* naudojamo rentgenostruktūrinio analizatoriaus radimo riba.

Pagal išradimą, duomenys neparodo, kad verpimo operacijoje buvo pakenkimų (bloko slėgis arba gedimo galimybės).

Pluošto skerspjūvyje neaptikta jokių $\text{Al}(\text{OH})_3$ dalelių.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Polimerizacijos katalizatorius, skirtas poliesterių gamybai, turintis aliuminio hidroksidą ir/arba aliuminio acetatą, kaip pirmąjį komponentą, ir trietilfosfatą arba trietilfosfonacetatą, kaip antrąjį komponentą.
2. Polimerizacijos katalizatorius pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pirmasis ir antrasis komponentai yra atskirose vietose ir sudaro rinkinį.
3. Polimerizacijos katalizatorius pagal 1-2 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pirmasis komponentas ir/arba antrasis komponentas yra kaip suspensija arba tirpalas mono- arba dietilenglikolyje.
4. Polietilentereftalato iš dimetiltereftalato ir etilenglikolio arba tereftalio rūgšties ir etilenglikolio polimerizacijos būdas, atitinkamai, peresterinimu arba polikondensacija, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pradinių medžiagų reakciją vykdo dalyvaujant aliuminio hidroksidui ir/arba aliuminio acetatui ir trietilfosfatui arba trietilfosfonoacetatui.
5. Būdas pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aliuminio hidroksidą ir/arba aliuminio acetatą naudoja nuo 50 iki 3500 m.d. koncentracijos, skaičiuojant nuo polietilentereftalato.
6. Būdas pagal 4 arba 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad trietilfosfatą ir/arba trietilfosfonacetatą naudoja nuo 5 iki 150 m.d. koncentracijos, skaičiuojant nuo polietilentereftalato.
7. Būdas pagal 4-6 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aliuminio hidroksidą ir/arba aliuminio acetatą prideda į reakcijos mišinį kaip 5-50 % suspensiją etilenglikolyje prieš reakcijos pradžią, o pradinių medžiagų reakciją vykdo 270-300 °C temperatūroje 13332-133,32 Pa slėgyje.
8. Būdas pagal 4-7 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad tereftalio rūgšties ir etilenglikolio polikondensacijos atveju, trietilfosfatą ir/arba trietilfosfonoacetatą įdeda prieš esterinimą, esterinimo metu arba po jo, o dimetiltereftalato ir etilenglikolio peresterinimo atveju – po peresterinimo.

9. Aliuminio hidroksido ir/arba aliuminio acetato panaudojimas derinyje su yra trietilfosfatu arba trietilfosfonoacetatu, kaip polimerizacijos katalizatoriaus, poliesterių gamyboje polikondensacijos arba peresterinimo būdu.