

(19)



(10) **LT 5394 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **5394**

(51) Int. Cl. (2006): **B29B 9/00**
B65D 1/02
C08G 63/00

(21) Paraiškos numeris: **2006 049**

(22) Paraiškos padavimo data: **2006 06 14**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2006 11 27**

(45) Patent paskelbimo data: **2007 01 25**

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

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/EP2004/005462**

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **2004 05 21**

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: **2006 06 14**

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Brigitta OTTO, DE
Holder BACHMANN, DE
Roland SCHÄFER, DE

(73) Patent savininkas:

Zimmer Aktiengesellschaft, Borsigallee 1, 60388 Frankfurt am Main, DE

(74) Patentinis patikėtinis:

Reda ŽABOLIENĖ, Advokatės Redos Žabalienės kontora METIDA, Gedimino pr. 45-6, LT-01109 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Smarkiai kondensuoto poliesterio granuliato gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimo objektas yra latentinėje šilumoje kristalizuoti didesnio kaip 38 procentų kristalizacijos laipsnio poliesteriai ir kopoliesteriai, jų gamyba bei panaudojimas poliesterių formuojamųjų gaminių gamybai, šį granuliata be išankstinio priedų įterpimo ir vėlesnio aušinimo nukreipiant dealdehidinti, o po to perdirbti į tuščiavidurius gaminius, arba iškart naudojant tuščiaviduriams gaminiams skirtų pusgaminių gamybai, prieš arba/ir po polikondensacijos reaktoriaus įmaišant priedų, pavyzdžiui, termostabilizatorių arba acetaldehidą redukuojančių priedų.

Išradimo objektas yra latentinėje šilumoje kristalizuoti poliesteriai ir kopoliesteriai bei jų naudojimas gaminant formuotus poliesterio gaminius.

Žinomi aromatiniai poliesteriai arba kopoliesteriai, ypač polietilentereftalatas ir jo kopolimerai, turintys nedaug, pavyzdžiui, izoftalio rūgšties arba cikloheksandimetanolio, polibutilentereftalatas ir jo kopoliesteriai, politrimetilentereftalatas, polietilennaftalatas ir jų kopoliesteriai, naudojami kaip pradinė medžiaga gaminti pluoštams, filmams, folijoms ir pakuotėms, po lydalo polikondensacijos perdirbami į vidutinės klampos granuliatų. Šio išradimo aprašyme visi šie poliesteriai ir kopoliesteriai vadinami poliesteriais.

Polietilentereftalato ir jo atitinkamai nesmarkiai modifikuotų kopoliesterių vidutinis polikondensacijos laipsnis, išreikštas būdingąja klampa (I.V.), po lydalo polikondensacijos svyruoja 0,30 - 0,90 dl/g. Tai dalinai kristalinis granuliatas, kurio kristalizacijos laipsniai siekia 9 %. Kadangi didesnės nei 0,65 dl/g I.V. (būdingosios klamos) granulių gamyba, ypač įprastiniuose autoklavuose, sunkiai įmanoma ir didelės >0,80 dl/g klamos labai varžo lydalo polikondensacijos pajėgumą, o poliesteriai maisto produktų pakuotėms turi turėti labai mažai acetaldehido, pagal esamą technikos lygį prijungiama kietosios fazės polikondensacija („solid state polycondensation“, SSP) su prieš ją einančia kristalizacija, kuri 0,05 – 0,4 dl/g padidina I.V. (būdingąją klampą) ir nuo 25 – 100 iki mažiau kaip 1 mln.m.d. sumažina acetaldehido kiekį PET (polietilentereftalate). Prieš pagrindinį SSP reaktorių prijungti išankstinės kristalizacijos ir kristalizacijos reaktoriai padeda išvengti granulių tarpusavio sukibimo SSP reaktoriuje. Po kristalizacijos pakopų kristalizacijos laipsnis padidinamas iki 40 – 52%, nežymiai pakitus I.V. (būdingajai klampai) ir acetaldehido kiekiui sumažėjus iki mažiau kaip 10 mln.m.d.. Kristalizacijos procesas vyksta iš išorės į vidų.

Tad kristališkumas dalelių pakraščiuose yra didesnis nei dalelių viduryje.

SSP reaktoriuje vidutinė klampa padidinama taip, kad gautas atsparumas atitiktų gaminio paskirtį, acetaldehido kiekis maisto produktų pakuotėse sumažėtų iki reikalaujamo ir išsiskirianti oligomerų dalis būtų minimali. Taip pat svarbu, kad dar vinilesterio pavidalu esančio acetaldehido, vadinamo ir depot-aldehidu, būtų

pašalinta tiek, kad perdirbant poliesterio granuliata į pakuotes, ypač poliesterio butelius, tempimo bei pūtimo ir tempimo bei pūtimo slegiant būdu poliesteryje regeneruotųsi tik minimalus acetaldehido kiekis.

Paprastai šio granulianto perdirbėjai yra tuščiavidurių gaminių gamintojai. Dažnai liejimo slegiant būdu veikiančiomis ruošinių formavimo mašinomis gaminami pusgaminiai, vadinami ruošiniai, iš kurių toliau presformų išpūtimo būdu gaminami poliesterio buteliai. Galima išgauti ir kitokį poliesterio granulianto pavidalą, pavyzdžiui, filmų ir folijų gamybos mašinomis.

Rinkoje plastikų granuliavimui, pavyzdžiui, naudojamas grįžčių granuliavimo būdas. Šis būdas ypatingas tuo, kad nenutrūkstamajame gamybos procese per lėkštę su kiaurymėmis spaudžiamos palyginti ilgos plastiko grįžtės, po to laisvai kabančios nedidelį atstumą perneštos oru, praleidžiamos pro vandens vonią. Dėl palyginti su granuliatu mažo plastiko grįžtės paviršiaus čia galima išlaikyti nedidelį įmirkimą. Atvėsintos grįžtės džiovinamos ir paduodamos į granuliatorių. Šiame būde granuliavimas vyksta kietojoje būsenoje. Po to paprastai vyksta pakartotinis džiovinimas, aprašytas, pavyzdžiui, DE 43 14 162 arba plastikų žinyne. Naudojant šį granuliavimo būdą, yra labai didelė galimybė smarkiai padidinti grįžtės taškinę temperatūrą ir tuo pačiu sustiprinti polimero skilimo reiškinius bei netolygius atskirų čipų kristalizacijos laipsnius.

Šioje technologijoje aušinimas čipe vyksta iš išorės į vidų.

Kita šiuolaikinė polimero lydalo granuliavimo galimybė po polikondensacijos yra povandeninis granuliavimas, kai iš granulioriaus purkštukų ar lėkščių su kiaurymėmis ištrykštantis lydalas peiliais iš karto atskiriamas prijungtoje vandens kameroje. Atskirtas granuliatas yra dar plastiškas ir dėl paviršiaus įtempimo staigiai aušinant šaltame vandenyje deformuojasi, jis vėsta taip pat iš išorės į vidų ir įgauna nuo apvalaus iki lėšio pavidalo kontūrą. Ataušintas granuliatas vandens srove vandens separatoriuje atskiriamas nuo vandens, džiovinamas ir pakuoamas į didelius ryšulius arba bunkeriuose transportuojamas tolesniam apdorojimui (DE 35 41 500, DE 199 14 116, EP 0 432 427, DE 37 02 841). Šio būdo ypatumas - džiovinimo šilumos talpa principas.

Taip pagamintiems čipams būdingas tolygus mažesnis kaip 10 % kristalizacijos laipsnis.

US 4, 436, 782 taip pat aprašomas PET granuliavimo ir tolesnio perdirbimo į granules būdas, kai $260^{\circ}\text{C} - 280^{\circ}\text{C}$ temperatūroje 0,08 – 0,15 klampos oligomerų mišinys spaudžiamas pro purkštukus, kad susidarytų lašai, kurie praėję pro inertinių dujų atmosferos aušinimo ruožą krenta į vandens vonią arba ant transporterio juostos ir sustingsta į amorfinės granules. Šiuo būdu gaunamos granulės taip pat turi daug amorfinių struktūrų.

Visais aprašytais būdais gaunami mažo, paprastai mažesnio kaip 12 %, kristalizacijos laipsnio granuliatų. Polimerų granuliatų kristališkumui padidinti, pavyzdžiui, parengtinei SSP pakopai gauti, kaip žinoma, reikalingos didelių sąnaudų reikalaujančios reakcijos pakopos. Visų pirma, tai sąnaudos tiekiamam aplinkos temperatūros granuliatui pakaitinti iki kristalizacijos temperatūros.

WO 01/81450 aprašomas būdas ir įrenginys termoplastinių poliesterių ir kopoliesterių pusgaminį paversti lašais, kuriam nebūdingi anksčiau aprašytų granuliavimo būdų su kristališkumu susiję trūkumai, kuriame aprašoma, kaip sutrumpinti įprastinius granuliavimo būdus ir remiantis jau žinomomis technologijos pakopomis bei įrenginiais gauti monomerų, oligomerų, monomerų-glikolio mišinių ar dalinai polikondensuotų medžiagų pavidalo kristalizuoto paviršiaus lašais paverstus pusgaminį. Šiam tikslui produktas patalpinamas į dujinę terpę, lašais paverstam pirminiam produktui patekus į dujinę terpę pagreitėja pusgaminio kristalizacijos eiga ir greičiau sukeliamas kristalizacijos būsena, jei paverstas lašais pirminis produktas tam tikrą laiką tarpą laikomas $> 100^{\circ}\text{C}$, žemesnėje nei jo lydymosi temperatūroje, kol įvyksta pakankama lašo paviršiaus kristalizacija. Čia taip pat smarkiau kristalizuojantis išoriniam sluoksniui, gaunamas neklijingas paviršius, leidžiantis iš karto perdirbti į stambiapolimerį polikondensatą. Šiuo būdu gauta medžiaga tik sąlyginai atspari patiriamoms mechaninėms apkrovoms. Trapumas palyginti su amorfiniais čipais padidėja. Kitas šio kristalizavimosi trūkumas mažamolekulinėje srityje yra pasibaigus SSP yra visiškai kristalizuotas standžių kristalo struktūrų čipas, kurioms išardyti aplydymo procese, pavyzdžiui gaminant ruošinius liejimu slegiant, sunaudojama nepalyginamai daugiau energijos. Kadangi reikalinga aukšta, ne mažesnė kaip 300°C aplydymo temperatūra, smarkiai padidėja ruošinių acetaldehido riformingas ir pablogėja kokybė, daugiausia dėl sustiprėjusių skilimo

reakcijų. Be to, yra pavojus, kad SSP eigą didinant klampą slopins ar net stabdys grandinių galų nejudrumas.

Kitas granuliavimo būdas kristalizuotų čipų gamybai granuliacijos procese aprašomas WO 01/05566. Lydžios, iš purkštukų trykstančios plastiko grįžtės iškart iš dalies kristalizuojamos tam tikros temperatūros skystoje terpėje kristalizacijos ruože, šioje skystoje terpėje palaikant aukštesnę nei plastiko grįžčių stiklėjimo temperatūrą. Kristalizacijos ruožas sujungtas su granuliavimo įrenginiu. Vykstant kristalizacijai plastiko apvalkale pasiekiamas pakankamas atsparumas, tad po trumpo atitinkamos temperatūros ruožo granuliavimo įrenginyje plastiko grįžtės be išankstinio džiovinimo gali būti dalijamos į granules. Čia taip pat yra smarkiau kristalizuotas išorinis sluoksnis. Trūkumas yra tas, kad po plastikų granuliavimo gaunamas granuliatas ir skystos terpės mišinys, todėl įprastinėmis priemonėmis reikia atlikti granuliatų džiovinimą.

Dar neskelbtoje vokiečių patentinėje paraiškoje, registracinis Nr. DE 103 49 016, „Plastiko granuliatas gamybos būdas“, aprašoma, kad iškart po povandeninės granuliacijos ką tik gautos granulės staigiai atskiriamos nuo vandens ir veikiamos šilumos talpos džiušta ir kristalizuojasi. Kad čipai nesukibtų, granulės iškart po vandens centrifugavimo vibraciniu ar svyruojančiuoju konvejeriu praėjus tam tikram laikui transportuojamos į toliau prijungtą išpilstymo arba tolesnio apdorojimo įrenginį. Naudojant šią technologiją kristalizacijos procesas vyksta granulėje iš vidaus į išorę, užtikrinamas tolygesnė kristalizacija per visą granuliatas skerspjūvį.

Šis būdas toliau vadinamas latentinės šilumos kristalizacijos būdu. Be DE 103 49 016 aprašyto būdo latentinės šilumos kristalizacija vadinami ir visi kiti būdai, kuriuose kristalizacija vyksta tik dėl šilumos talpos iš polimero lydalo būsenos poveikio. Tai reiškia, kad į granules tarp granuliacijos ir toliau pajungto išpilstymo įrenginio arba tolesnio apdorojimo įrenginio iš išorės netiekama jokia šiluma. Kad iš išorės nepatektų jokia šiluma, visos su granulėmis susiliečiančios terpės turi būti tos pačios ar žemesnės nei granulių paviršiaus temperatūros. Tačiau jei šių terpių temperatūra per žema, granulės išskiria per daug šilumos ir negali vykti pageidautinos apimties latentinės šilumos kristalizacija. Pagrindiniai technologiniai principai nurodyti DE 103 49 016.

Latentinės šilumos kristalizacijos būdu gautas granuliatas gali turėti labai įvairių savybių. Jos priklauso ne tik nuo latentinės šilumos kristalizacijos proceso sąlygų, bet ir nuo polimero lydalo savybių, pavyzdžiui, poliesterių atveju - nuo polimerizacijos laipsnio, būdingosios klampos (I.V.) ir acetaldehido kiekio. Reikalaujamos savybės priklausys nuo latentinėje šilumoje kristalizuoto granulato paskirties, kadangi šios savybės tiesiogiai įtakoja tolesnes apdorojimo pakopas.

Taigi, išradimo uždavinys yra kuo mažesnėmis investicijomis ir eksploatavimo sąnaudomis iš didelės klampos aromatinių poliesterių ir jų kopolimerų gauti granulatus, kurie būtų lengvai perdirbami į tuščiavidurius gaminius ir kartu atitiktų itin aukštus reikalavimus, keliamus poliesterio tuščiavidurių gaminių, ypač talpų maisto produktams, pirmiausia butelių, kokybei.

Išradimo būdu šis uždavinys sprendžiamas naudojant nenutrūkstamosios arba nutrūkstamosios poliesterių lydalo gamybos būdą lydalo polikondensacijos reaktoriuje didelėms būdingosioms klampoms gauti bei tausojančią lydalo transportavimą į granuliatorių, kuriame latentinės šilumos kristalizacijos būdu gaminamas daugiau kaip 38% kristalizacijos laipsnio granuliatas.

Tolesnės apdorojimo pakopos gali būti bet kurie poliesterio granulatų panaudojimo būdai. Be jau aprašytos kietosios fazės polikondensacijos (SSP) tai gali būti ir jau pakankamai didelės I.V. (būdingosios klampos) poliesterio granulato dealdehidinimo būdai (kietosios fazės dealdehidinimas, DAH) arba deformacijos būdai, kuriuose, pavyzdžiui, ruošiniais vadinami maisto produktų pakuočių pusgaminiai gaminami tiesiai iš granulato. Pastaruoju atveju granuliatas iš karto po latentinės šilumos kristalizacijos turi turėti deformacijai reikalingą I.V. (būdingąją klampą) bei reikalaujamą acetaldehido kiekį.

Šis neklijingas granuliatas gali būti:

A. be išankstinio priedų įterpimo bei tolesnio aušinimo transportuojamas tiesiai į

- kietosios fazės polikondensacijos reaktorių ir kondensuojamas iki didesnės klampos bei dealdehidinamas arba
- B. be išankstinio priedų įterpimo nukreipiamas dealdehidinti ir po to siunčiamas perdirbti į tuščiavidurius gaminius arba
- C. iškart naudojamas tuščiavidurių gaminių pusgaminiams lieti, prieš ir/arba po polikondensacijos reaktoriaus įmaišant priedų, pavyzdžiui termostabilizatorių ir/arba acetaldehidą redukuojančių priedų.

Netikėtai buvo nustatyta, kad latentinėje šilumoje kristalizuoti granuliatų ypač tinka visiems minėtiems tolesnio apdorojimo būdams, kai šviesiniame mikroskope poliarizacijos kontraste matomi mikrostruktūrų vienetai, vadinami sferolitais, dalelių pakraščiuose, t.y. išoriniame sluoksnyje, daug mažesni nei mėginių viduryje, t.y. dalelių centre. Tai gerai matyti iš minėtomis sąlygomis darytų mikronuotraukų (žr. pavyzdžius). Mėginių viduryje sferolitų maksimalus skersmuo yra 20 μm , dažnai ir daug mažesnis.

Netikėtai buvo nustatyta, kad slaptojoje šilumoje kristalizuoti granuliatų labai tinka visiems minėtiems tolesnio apdorojimo būdams ir tuomet, kai kristalizacijos laipsnis pakraščiuose toks pat ar net mažesnis nei mėginių viduryje.

Aptariamas būdas tinka gaminti atitinkamo kristališkumo laipsnio aromatinių poliesterių arba kopoliesterių granuliatų, gaunamus iš vienos ar kelių dikarboksirūgščių ar jų metilesterių, pavyzdžiui, tereftalio rūgšties, izoftalio rūgšties, naftalindikarboksirūgšties, 4,4 –bisfenildikarboksirūgšties ir /arba vieno ar kelių diolių (etilenglikolio, neopentilglikolio ir /arba dietilenglikolio).

Jau žinomame nenutrūkstamojo ar nutrūkstamojo esterinio ar peresterinio būde naudojant žinomus katalizatorius bei prijungus polikondensaciją, šiuos pirminius junginius vakuume galima perdirbti į didelės klampos poliesterio lydalą, po to modifikuotu granuliavimo būdu tuo pat metu jį granuluoti ir kristalizuoti.

Latentinės šilumos kristalizacijos metu poliesterio lydale esanti šilumos talpa naudojama granuliatų kristalizacijai. Reikiamam kristalizacijos laipsniui pasiekti svarbu, kad lydalo fazėje gaunamo granuliatų šilumos nuostoliai transportuojant bei

džiovinant būtų išlaikomi atitinkamomis priemonėmis kuo mažesni. Išradime gaunamo latentinės šilumos kristalizacijos produkto minimalus kristalizacijos laipsnis yra 38%, geriau 38 - 60 %, geriausiai 42 - 55%. Jo lydymosi entalpija ("heat of fusion", HOF) mažesnė kaip 60 kJ/kg, geriau mažesnė kaip 55 kJ/kg. Kadangi kristalizacija granulėje vyksta nuo branduolio link apvalkalo, kristalizacijos metu nevyksta būdingas įprastiniam kristalizacijos procesui didelis egzoterminis šilumos išsiskyrimas, sukeliantis nepageidautiną granuliatą aglomeraciją, išradimo būdu gaunami granuliatas vėlesnėse apdorojimo pakopose tarpusavyje nesukimba.

Aprašytu latentinės šilumos kristalizacijos būdu gautas poliesterio granuliatas toliau perdirbamas pagal prieš jį esančio polikondensavimo įrenginio technologiją.

1 pav. vaizduoja latentinės šilumos kristalizacijos panaudojimo galimybes įvairiose poliesterio technologijose.

2 pav. vaizduoja PET čipo bandinio vidurio ir pakraščio mikronuotraukas po dvipakopės kristalizacijos pagal esamą technikos lygį.

3 pav. vaizduoja PET čipo atitinkamų vietų mikronuotraukas, po tokios kristalizacijos jį toliau apdorojus standartiniame SSP reaktoriuje.

4 pav. vaizduoja latentinės šilumos kristalizacijos būdu pagal išradimą gauto PET čipo atitinkamų vietų mikronuotraukas.

A variantas:

Pagal išrastą būdą latentinėje šilumoje kristalizuotas granuliatas, kurio temperatūra didesnė kaip 100° C, geriau ne mažesnė kaip 115° C, geriausiai ne mažesnė kaip 130° C, I.V. (būdingoji klampa) didesnė kaip 0,53 dl/g, kristalizacijos laipsnis didesnis kaip 38 %, acetaldehido kiekis 20 - 70 mln.m.d., geriau 20 - 55 mln.m.d., tolydžio transportuojamas konvejeriu, jei reikia, per tarpinio laikymo bunkerį, tiesiai į SSP reaktorių polimero grandinei pailginti ir AA (acetaldehido) kiekiui sumažinti.

Šiuo būdu pagamintas PET granuliatas atitinka rinkos reikalavimus: kristalizacijos laipsnis mažesnis kaip 60%, geriau mažesnis kaip 55%, HOF vertės mažesnės kaip 60 kJ/kg, acetaldehido kiekis mažesnis kaip 1 mln.m.d. Gaunama I.V. (būdingoji klampa) priklausys nuo gaminio paskirties. Kadangi patenkančio į SSP reaktorių granuliatas 160 – 210° C temperatūra žymiai mažesnė už įprastines standartinio

kristalizavimo įrenginio vertes, 10 % ilginama įprastinė 8-18 valandų buvimo trukmė arba 2-3 K didinama SSP temperatūra palyginti su įprastine standartinių įrengimų temperatūra arba kombinuojamos abi galimybės. Kadangi atsisakyta įprastinio tarpinio laikymo bei kristalizacijos pakopų ir sumažėja eksploatavimo išlaidos, o atitinkama dalinė šiluma iš granuliacijos išlieka iki SSP reaktoriaus, šis būdas teikia didelių ekonominių privalumų. Be to, šiuo išrastu būdu gaunamo granulio visų čipų kokybė itin tolygi, todėl paprastesnis ir patikimesnis perdirbimas į ruošinius ir butelius, kadangi čipų aplydymo elgsena palyginti su esamo technikos lygio produktais yra daug vienesnė.

B variantas:

Išradimo būdu sekančioje dealdehidinimo pakopoje (DAH) latentinėje šilumoje kristalizuoto granulio iš didelės klampos („DHI“) polikondensavimo įrenginių, kurio temperatūra didesnė kaip 100°C , geriau ne mažesnė kaip 115°C , geriausia ne mažesnė kaip 135°C , I.V. (būdingoji klampa) didesnė kaip 0,65 dl/g, kristalizacijos laipsnis didesnis kaip 38 %, acetaldehido kiekis 20 - 100 mln.m.d., geriau 30 - 60 mln.m.d., sumažinamas acetaldehido kiekis ir, jei reikia, padidinama I.V. (būdingoji klampa). Šioje pakopoje, kaip pavyzdžiui aprašoma vokiečių patentinėje paraiškoje DE 102004010680.0, $190 - 220^{\circ}\text{C}$ temperatūroje per ne trumpesnę kaip 5 valandų buvimo laiką esant mažiems mechaniniams trikdžiams ir naudojant kryptingai pasirinkto $\leq 10^{\circ}\text{C}$ rasos taško azotą kaip nešančiąsias dujas, AA (acetaldehido) kiekis sumažėja iki mažiau kaip 1 mln.m.d. ir, jei reikia, gaunamo granulio I.V. (būdingoji klampa) reguliuojama pagal gaminio paskirtį. I.V. (būdingosios klamos) galima nekeisti arba ją padidinti 0,1 dl/g. Taip pagaminto granulio AA (acetaldehido) kiekis mažesnis kaip 1 mln.m.d., kristalizacijos laipsnis mažesnis kaip 55 % HOF vertės yra mažesnės kaip 55 kJ/kg. Kristalinė struktūra palyginti su standartiniuose procesuose gaunamu granuliatu yra daug puresnė, todėl jį paprasčiau naudoti ruošinių gamybai, mažesnės energijos sąnaudos. Acetaldehido regeneravimo vertės optimaliai suregulavus mašinas yra iki 15 % mažesnės už standartinius dydžius. Papildomas šios technologijos pranašumas yra įrangos ir energijos ekonomija.

C variantas:

Pagal išradimo būdą pridedant rinkoje esančių acetaldehidą redukuojančių priedų arba termostabilizatorių prieš ir/arba po lydalo polikondensacijos reaktoriaus ir/arba į lydalą prieš pat granuliavimą, gaunamas tokios kokybės poliesteris, kuris (jeigu reikia, per granuliatą aušinimo įrangą) gali būti iškart naudojamas tolesniam perdirbimui, pavyzdžiui tuščiavidurių gaminių gamybai. Šiuo būdu pagaminto granuliatą kristalizacijos laipsnis yra didesnis kaip 38 %, acetaldehido kiekis - 0,5 - 8 mln.m.d., geriau 0,5 - 3 mln.m.d., geriausia 0,5 - 1 mln.m.d.. Granuliatą I.V. (būdingoji klampa) priklausomai nuo panaudojimo srities yra ne mažesnė kaip 0.68 dl/g.

PET granuliatą tuščiaviduriams gaminiams dažnai gamina ne pats perdirbėjas. Kadangi pakuojami ir transportuojami granuliatą gali sugerti drėgmę iš oro, prieš pat aplydant ruošinių gamybai jie džiovinami. Perdirbėjas šį palyginti mažo kristalizacijos laipsnio granulatą, neturintį polinkio sukibti, prieš gamindamas ruošinius gali iškart džiovinti savo džiovintuve įprastinėmis džiovavimo sąlygomis 160 - 180° C oro sraute 4 - 6 valandas.

Kadangi pagal išradimą latentinėje šilumoje kristalizuoto granuliatą kristalinė struktūra žymiai puresnė, šis aplydymo procesas ruošinių formavimo mašinoje reikalauja daug mažiau energijos, sumažėja PET skilimas bei AA (acetaldehido kiekio) regeneravimas ir nesudėtinga išlaikyti ruošiniams privalomus < 8 mln.m.d. acetaldehido kiekius.

Toliau išradimas iliustruojamas kai kuriais išradimo neribojančiais įgyvendinimo pavyzdžiais. Pateiktos savybių vertės buvo apskaičiuotos taip:

Buvo išmatuota 500 mg poliesterio tirpalo 100-e ml fenolio ir 1,2 dichlorbenzolio (3:2 svorio dalys) mišinyje būdingoji klampa (I.V.) 25° C temperatūroje.

Acetaldehido kiekis (AA) nustatytas, šalinant acetaldehidą iš poliesterio kaitinant uždame inde, acetaldehidą nustatomas indo dujų kameroje dujų chromatografiniu būdu Perkino Elmerio „Head space“ injekcine sistema H540, kai nešančiosios dujos: azotas, kolona: 1,5 m legiruoto plieno, užpildas: Poropack Q, 80-100 mesh, bandinio dydis: 2g, kaitinimo temperatūra: 150° C, kaitinimo trukmė: 90 min.

Kristalizacijos laipsniui α (= KTG) nustatyti triskart nustatomas 30 čipų tankis ρ tankio gradientė su tetrachloreto ir heptano mišiniu 23° C temperatūroje ir apskaičiuojamas pagal

$$\alpha = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho \cdot (\rho_c - \rho_a)},$$

kur

100 % kristališko PET tankis: $\rho_c = 1,455$, o

amorfino PET tankis: $\rho_c = 1,332$.

Lydymo entalpija (Heat of Fusion“; HOF) buvo nustatoma Mettler firmos DSC prietaise pagal „American Society for Testing of Materials“ ASTM E 793, kai kaitinimo nuo 100 iki 200° C sparta 50 K/min, 5 minutes laikant šioje temperatūroje, po to 10 K/min kaitinimo sparta iki 300° C; sunaudota energija nustatoma kJ/kg.

Darant mikronuotaukas čipai buvo patalpinti šaltai ir mikrotomu nupjauti 10 μ m storio. Nuotaukos padarytos šviesiniu mikroskopu poliarizacijos kontrastu. Kiekvieno pakraščio ir vidurio detaliosios nuotaukos padarytos 10, 20 ir 40 objektyvu.

Pavyzdžiai

Visi pavyzdžiai atlikti su 15,5 mg vidutinės masės granuliatu, kurio pavidalas nuo rutulio iki lęšio. Poliesteris iš paskutiniojo lydalo polikondensacijos reaktoriaus buvo tokios komonomerų sudėties: komonomeras - izoftalio rūgšties (IPA) 2 svorio %; dietilenglikolio 1,4 svorio %. Katalizatoriaus kiekis - 200 mln.m.d. Sb 1 etaloniniame pavyzdyje ir 230 mln.m.d. Sb 2-4 pavyzdžiuose.

1 etaloninis pavyzdys

1 pavyzdyje amorfiniai čipai, kurių I.V. (būdingoji klampa) iš lydalo polikondensacijos 0,61 dl/g, buvo kristalizuoti ir polikondensuoti kietojoje fazėje lengvai modifikuoto PET, skirto saldintiems gėrimams pilstyti, gamybai. Įprastiniame BKG firmos AH 2000 tipo povandeniniame granuliatoriuje pagaminti šių savybių čipai: I.V. (būdingoji klampa) = 0,61 dl/g, AA kiekis = 40 mln.m.d., KTG = 8%. Pirmojoje kristalizacijos pakopoje kristalizatoriuje pseudosuskystintu sluoksniu, kur buvimo laikas (VWZ) 60 min., o temperatūra 200° C, gauti čipai, kurių I.V. (būdingoji klampa) = 0,62 dl/g, AA

kiekis = 12,3 mln.m.d., KTG = 46,1%. Antrojoje kristalizacijos pakopoje, šachtiniame kristalizatoriuje, kai VWZ (buvimo laikas) 180 min., temperatūra 215° C, gauti čipai, kurių I.V. (būdingoji klampa) = 0,63 dl/g, AA kiekis = 8,8 mln.m.d., KTG = 53,1 %. Šių čipų mikronuotraukos parodytos 2 paveiksle. Šie čipai analogiški 2-4 pavyzdžių pirminei medžiagai, todėl pateikti lentelėje. Jie buvo paduoti į standartinį SSP reaktorių (nešančiosios dujos: -75° C rasos taško azotas). SSP reaktoriuje buvo nustatyta 207,5° C temperatūra, buvimo laikas - 12 valandų. Šių čipų mikronuotraukos parodytos 3 paveiksle. 1 pavyzdžio rezultatai pateikti lentelėje.

2-4 pavyzdžiuose buvo panaudoti ir toliau perdirbti latentinės šilumos kristalizacijos būdu pagaminti čipai.

2 pavyzdys (A variantas)

Buvo atsisakyta abiejų kristalizacijos pakopų. Iš latentinės šilumos kristalizacijos gaunamas 140° C temperatūros granuliatas (šių čipų mikronuotraukas žr. 4 paveiksle) atitinkamu konvejeriu be tarpinio laikymo buvo paduodamas tiesiai į standartinį SSP reaktorių (nešančiosios dujos: -75° C rasos taško azotas). Temperatūra SSP reaktoriuje - 210° C, buvimo laikas - 12 valandų.

3 pavyzdys (B variantas)

Latentinės šilumos kristalizacijos būdu gaunamas 140° C temperatūros granuliatas atitinkamu konvejeriu be tarpinio laikymo arba tarpinio aušinimo buvo paduodamas į kietosios fazės dealdehidinimo pakopą (DAH) (nešančiosios dujos: -30° C rasos taško azotas). Temperatūra kietosios fazės dealdehidinimo pakopoje - 213° C, buvimo laikas - 6,7 valandos.

4 pavyzdys (C variantas)

Pagal išradimą į lydalo srautą 120 sekundžių prieš latentinės šilumos kristalizaciją buvo įmaišoma 1500 mln.m.d. rinkoje turimo firmos "Color Matrix" acetaldehidą redukuojančio priedo suspensijos. Iš latentinės šilumos kristalizacijos gaunamas 140° C temperatūros granuliatas buvo aušinamas apytikriai iki 50 ° C ir nukreipiamas

perdirbti į ruošinius. Prieš gaminant ruošinius granuliatas buvo džiovinamas įprastinėmis džiovavimo sąlygomis (5 valandos 170° C temperatūroje) standartinėje orinėje džiovykloje. Sukibimų nenustatyta. Ruošiniai buvo pagaminti Husky ruošinių formavimo mašinoje dviejų ertmių LX 160 P. AA kiekis ruošiniuose sudarė 7 mln.m.d.

Lentelė:

Pavyzdys		1	2	3	4
Pirminė medžiaga	I.V. [dl/g]	0,63	0,60	0,74	0,80
	AA [mln.m.d.]	8,8	41	43	1,0
	KTG [%]	53,1	42,0	42,0	42,0
	HOF [kJ/kg]	-	41,6	43,8	42,7
Tolesnio apdorojimo sąlygos	Variantas	Etalonas (SSP reaktorius)	A (SSP reaktorius)	B (DAH)	C (tiesiai)
	VWZ [h]	12	12	6,7	0
	T [° C]	207,5	210	213	0
	Δ I.V. [dl/g]	0,19	0,20	0,06	0
Galinis produktas	I.V. [dl/g]	0,80	0,80	0,80	-
	AA [mln.m.d.]	0,5	0,8	0,9	-
	KTG [%]	55,2	51,5	50,0	-
	HOF [kJ/kg]	58,6	52,0	52,0	-

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Ne mažesnio kaip 38 % kristalizacijos laipsnio poliesterio arba kopoliesterio granuliatas, turintis 0,5 - 100 ppm, geriau 0,5 - 70 ppm, geriausiai 0,5 - 60 ppm, acetaldehido bei žemesnę kaip 50 kJ/kg lydalo entalpiją, besiskiriantis tuo, kad šviesiniu mikroskopu poliarizacijos kontraste matomi mikrostruktūrų vienetai granulės išoriniame sluoksnyje yra mažesni nei šios granulės centre.
2. Poliesterio ar kopoliesterio granuliatas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad jis gaunamas latentinės šilumos kristalizacijos būdu.
3. Poliesterio ar kopoliesterio granuliatas pagal 1 ir 2 punktus, besiskiriantis tuo, kad jo minimali būdingoji klampa lygi 0,53 dl/g.
4. Poliesterio ar kopoliesterio granuliatas pagal 1 – 3 punktus panaudojimas, besiskiriantis tuo, kad acetaldehido kiekis svyruoja 20 - 70 ppm, geriau 20 - 55 ppm, kietosios fazės polikondensacijoje (SSP).
5. Panaudojimas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad poliesterio ar kopoliesterio granuliatas minimali būdingoji klampa prieš patenkant į kietosios fazės polikondensaciją (SSP) lygi 0,53 dl/g.
6. Panaudojimas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad poliesterio ar kopoliesterio granuliatas paviršiaus pastovi minimali temperatūra tarp latentinės šilumos kristalizacijos vieneto ir kietosios fazės polikondensacijos (SSP) yra 100° C, geriau - 115° C, geriausiai - 135° C.
7. Panaudojimas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad granuliatas lydalo entalpija po kietosios fazės polikondensacijos (SSP) yra mažesnė kaip 60 kJ/kg, geriau mažesnė kaip 55 kJ/kg.
8. Poliesterio arba kopoliesterio granuliatas pagal 1-3 punktus panaudojimas, besiskiriantis tuo, kad acetaldehido kiekis yra 20 - 100 ppm, geriau 30 - 60 ppm, kietosios fazės dealdehidinimui (DAH).

9. Panaudojimas pagal 8 punktą, besiskiriantis tuo, kad poliesterio ar kopoliesterio granuliato minimali būdingoji klampa prieš kietosios fazės dealdehidinimą (DAH) yra 0,65 dl/g.

10. Panaudojimas pagal 8 punktą, besiskiriantis tuo, kad poliesterio ar kopoliesterio granuliato paviršiaus pastovi minimali temperatūra tarp latentinės šilumos kristalizacijos vieneto ir kietosios fazės dealdehidinimo (DAH) - 100° C, geriau - 115° C, geriausiai - 135° C.

11. Panaudojimas pagal 8 punktą, besiskiriantis tuo, kad granuliato lydalo entalpija po kietosios fazės dealdehidinimo (DAH) mažesnė kaip 55 kJ/kg.

12. Poliesterio ar kopoliesterio granuliato pagal 1-3 punktus panaudojimas tiesioginei formuotųjų gaminių gamybai, besiskiriantis tuo, kad patekdamas į formavimo vieneta, turi didesnę kaip 38 % kristalizacijos laipsnį, 0,5 - 3 ppm, geriau 0,5 - 1 ppm, acetaldehido kiekį, mažesnę kaip 50 kJ/kg lydalo entalpiją.

13. Granuliato pagal 1-3 punktus gamybos būdas iš nenutrūkstamo ar nutrūkstamo lydalo polikondensacijos reaktoriuje gauto didelės klamos poliesterio ar kopoliesterio lydalo, besiskiriantis tuo, kad jame yra latentinės šilumos kristalizacijos pakopa, iš kurios išeina didesnio kaip 38 % kristalizacijos laipsnio granuliatas, turintis 0,5 - 100 ppm, geriau 0,5 - 70 ppm, geriausiai 0,5 - 60 ppm, acetaldehido.

1 paveikslas

Latentinės šilumos kondensacijos naudojimas įvairioms poliesterių technologijoms

A standartinė → GK → SSP → galutinis produktas
 polikondensacija

B DHI → GK → DAH → galutinis produktas
 polikondensacija

 priedai

C DHI → GK → galutinis produktas
 polikondensacija

Standartinė polikondensacija I.V. > 0,53 dl/g

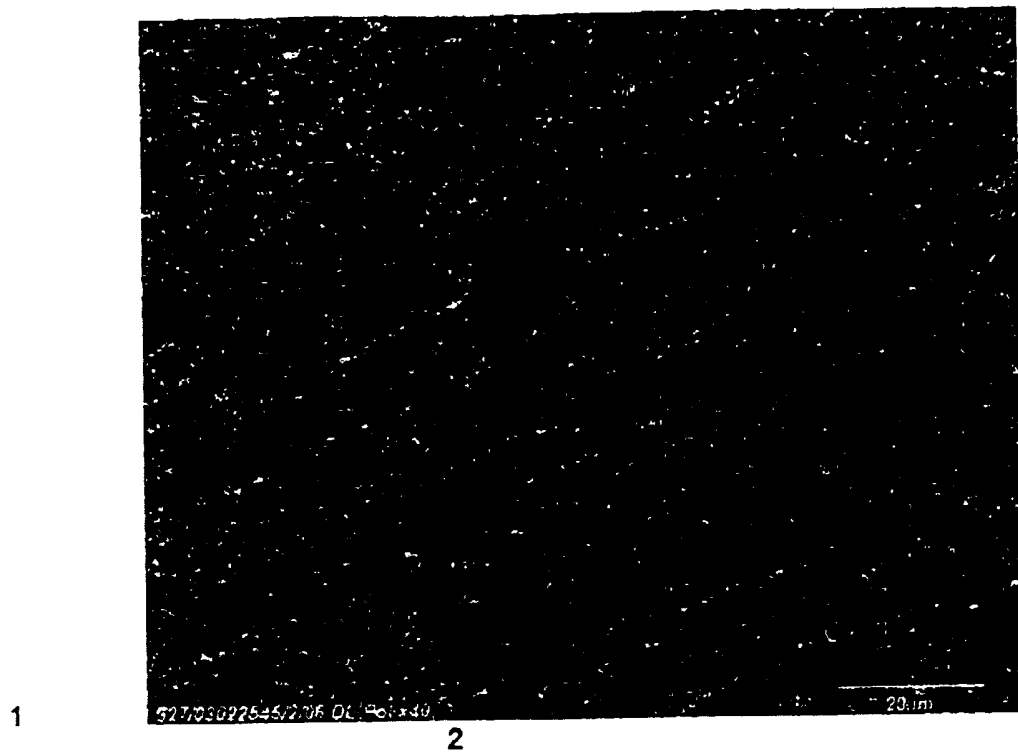
DHI polikondensacija I.V. > 0,68 dl/g

GK granulatorius/ kristalizatorius

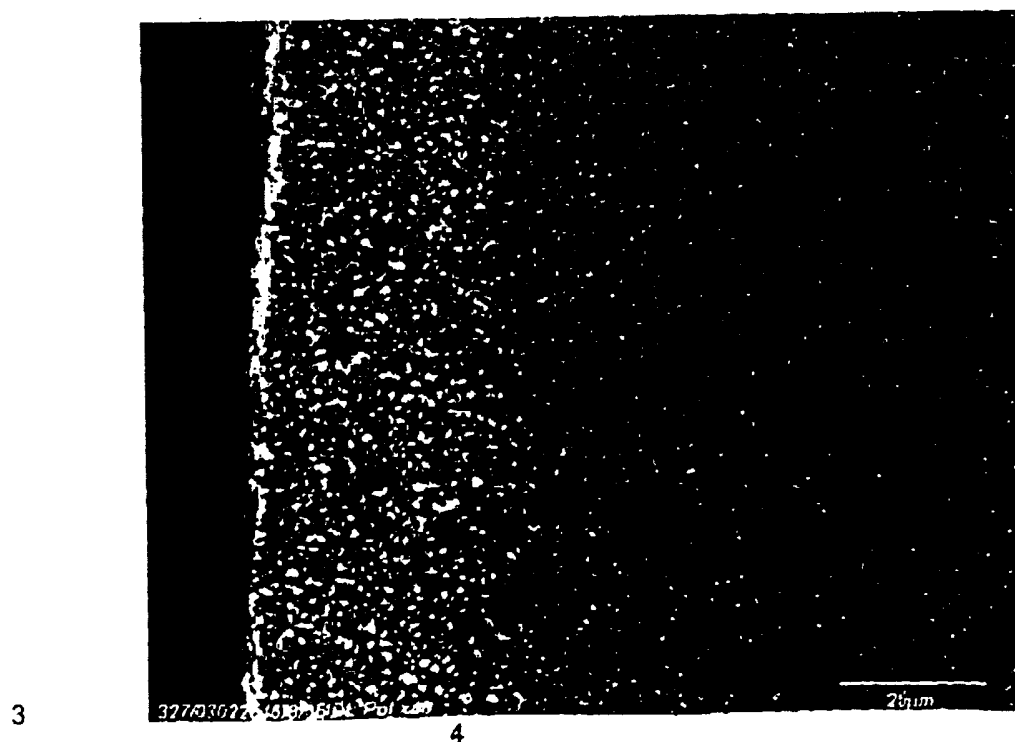
SSP kietosios fazės polikondensacija

DAH kietosios fazės dealdehidinimo pakopa

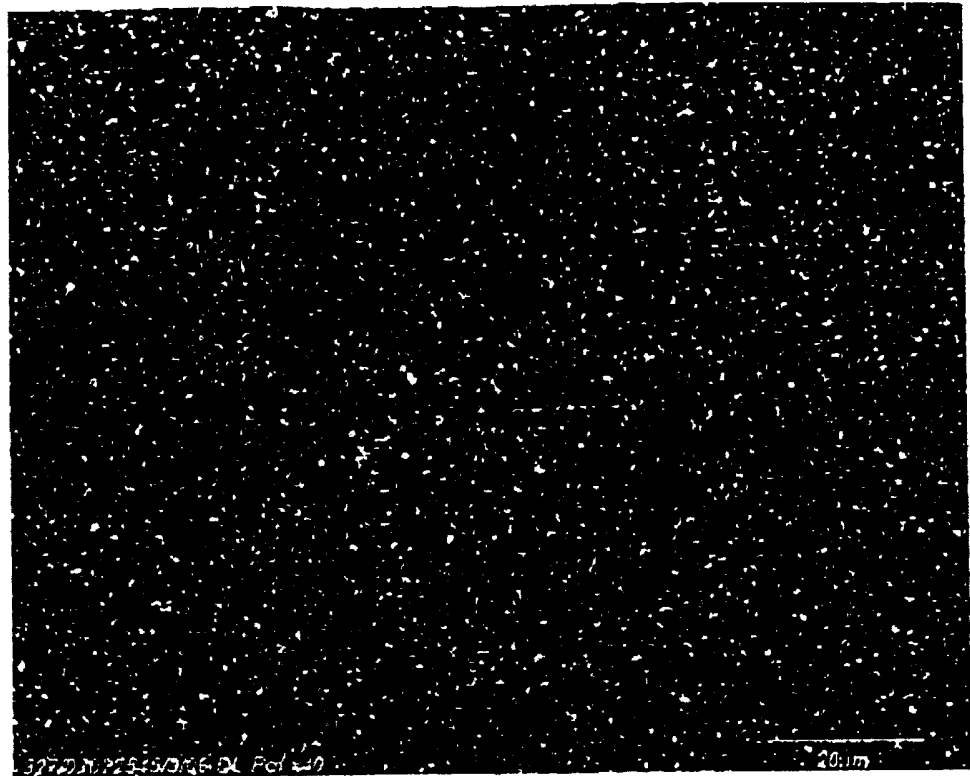
2 figūra
Bandinio vidurys



Bandinio pakraštys



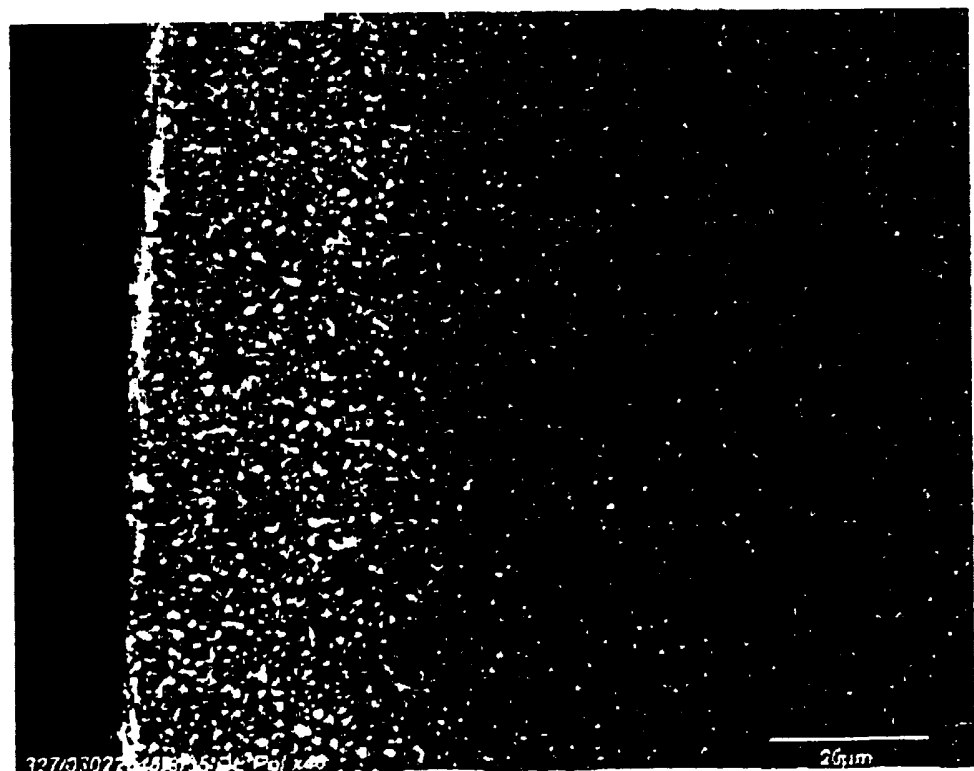
3 figūra
Bandinio vidurys



5

6

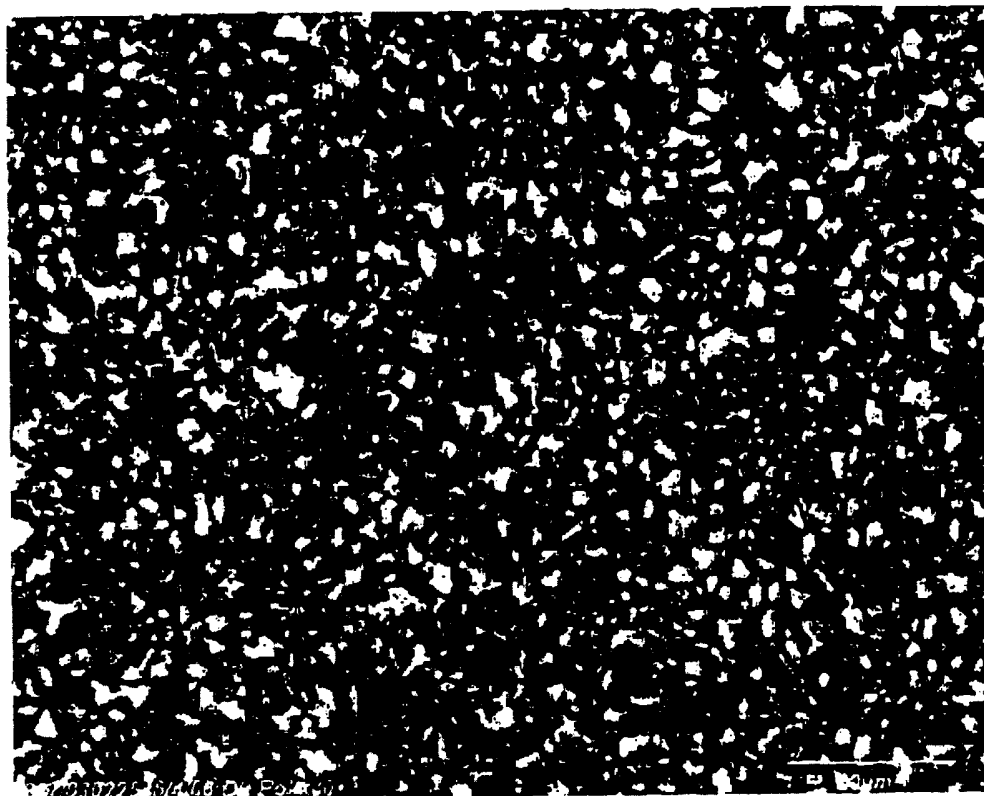
Bandinio pakraštys



7

8

4 figūra
Bandinio vidurys



9

Bandinio pakraštys



10