



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 376 323** (13) **C2**

(51) МПК
C08G 63/183 (2006.01)
C08G 63/86 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)
C08G 63/87 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)
B29D 22/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005106178/04, 04.03.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.03.2005

(30) Конвенционный приоритет:
09.03.2004 US 10/796,238

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2006

(45) Опубликовано: 20.12.2009 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 0921144 A, 09.06.1999. DE 19537930 A1,
17.04.1997. US 6113997 A, 05.09.2000. RU
2262517 C2, 20.10.2005. RU 2282639 C2,
27.08.2006.

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ДЖЕРНИГАН Мэри Тереза (US),
ЭКАРТ Майкл Пол (US),
БОННЕР Ричард Джилл (US)

(73) Патентообладатель(и):

ИСТМАН КЕМИКАЛ КОМПАНИ (US)

(54) СЛОЖНОПОЛИЭФИРНЫЙ ПОЛИМЕР С ВЫСОКОЙ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТЬЮ РАСПЛАВНОЙ ФАЗЫ, КАТАЛИЗИРОВАННЫЙ СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ СУРЬМУ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения сложнополиэфирного полимера, в частности полиэтилентерефталата с высокой характеристической вязкостью (ХВ) расплавной фазы. Описывается расплавнофазный способ получения сложнополиэфирного продукта с количеством сурьмы не менее 100 ч./млн по отношению к массе продукта, включающий введение содержащего сурьму катализатора в расплав полимера, поликонденсацию расплава до степени ХВ 0,45 дл/г и непрерывную поликонденсацию расплава при 265-305°С и/или давлении ниже атмосферного до степени ХВ расплава не менее 0,75 дл/г. Описывается

также сложнополиэфирная полимерная композиция, содержащая указанный расплавнофазный сложнополиэфирный продукт и тонер. Также описывается способ получения сложнополиэфирных расплавнофазных гранул, включающий подачу в экструдер сложнополиэфирной композиции, плавление композиции и экструдирование расплавленной композиции через фильеру с формованием гранул. Предложенный способ позволяет получить сложнополиэфирный полимер с низким значением желтизны - показатель цвета b* от -5 до +5 и показатель яркости L* не менее 70. 11 н. и 62 з.п. ф-лы, 13 табл.

RU 2 376 323 C2

RU 2 376 323 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C08G 63/183 (2006.01)
C08G 63/86 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)
C08G 63/87 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)
B29D 22/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2005106178/04, 04.03.2005**
(24) Effective date for property rights:
04.03.2005
(30) Priority:
09.03.2004 US 10/796,238
(43) Application published: **10.08.2006**
(45) Date of publication: **20.12.2009 Bull. 35**
Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):
DZhERNIGAN Mehri Tereza (US),
EhKART Majkl Pol (US),
BONNER Richard Dzhill (US)
(73) Proprietor(s):
ISTMAN KEMIKAL KOMPANI (US)

(54) POLYESTER POLYMER WITH HIGH CHARACTERISTIC VISCOCITY OF MOLTEN PHASE, CATALYSED WITH ANTIMONY-CONTAINING COMPOUNDS

(57) Abstract:
FIELD: chemistry.
SUBSTANCE: molten phase method of producing a polyester product with amount of antimony of not less than 100 parts/million with respect to mass of the product, involving addition of an antimony-containing catalyst to a molten polymer, polycondensation of the melt to characteristic viscosity of 0.45 dl/g and continuous polycondensation of the melt at 265-305°C and/or pressure below atmospheric pressure to characteristic viscosity of the melt of not less than 0.75 dl/g. A polyester polymer composition is also

described, which contains the said molten phase polyester product and toner. Also described is a method of producing polyester molten phase granules, which involves feeding a polyester composition into an extruder, melting the composition and extrusion of the molten composition through a draw plate with formation of granules. The proposed method allows for obtaining polyester with low value of yellow - colour index b* from -5 to +5 and luminosity index L* not less than 70.

EFFECT: polyethyleneterephthalate with high characteristic viscosity of the molten phase.

73 cl, 13 tbl, 5 ex

RU 2 376 323 C2

RU 2 376 323 C2

1. Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к получению сложнополиэфирных полимеров и, в частности, к катализируемому соединениями сурьмы получению полимера и сополимеров полиэтилентерефталата с высокой характеристической вязкостью (ХВ), в расплавной фазе, имеющих хороший цвет.

2. Предпосылки создания изобретения

В европейской заявке на патент 1188783 А2 и в патенте США 6559271 описывается способ получения ПЭТФ с высокой ХВ в расплавной фазе. В указанных патентах описывается ПЭТФ с высокой ХВ, катализированный титансодержащим соединением, как обеспечивающим хороший компромисс между реакционной способностью и селективностью, когда выбирают низкую дозировку титанового металла и низкую реакционную температуру для оптимального увеличения молекулярной массы и снижения возможности термического разложения. При создании более термостойкого полимера снижают уровень ацетальдегида (АА), генерированного в полимере. Количество АА, генерируемого в описанном процессе, в основном полимере, не устанавливается, но после введения избыточного количества АА-связывающего агента предполагаемое количество АА в полимерном расплаве описывается как находящееся в интервале от 1 до 10 ч./млн непосредственно после поликонденсации. Признавая, что АА-связывающие добавки могут вызвать большее или меньшее пожелтение сложнополиэфирного полимера, патент рекомендует регулировать цвет, придаваемый добавками, снижающими количество АА, введением в расплав подсинивающих тонеров.

Авторами изобретения установлено, что реакция поликонденсации придает нежелательно интенсивный желтый цвет основным сложнополиэфирным полимерам с высокой ХВ, полученным в расплавной фазе, на что указывает их высокое значение b^* , что является проблемой, к которой не обращается патент США 6559271. Введение достаточного количества подсинивающего тонера для преодоления желтого цвета, придаваемого расплаву катализированной титаном реакцией, представляет собой дополнительную проблему использования высоких количеств подсинивающих тонеров, которые имеют способность снижать яркость полимера и увеличивают стоимость получения полимерной композиции.

Для того, чтобы снизить уровень АА в расплавнофазном полимере, в способе, описанном в патенте США 6559271, работают с расплавной фазой при пониженной температуре и при пониженной концентрации титанового катализатора, т.е. при низкой реакционной температуре порядка 270°C и при менее 10 ч./млн Ti-металла в качестве концентрации катализатора. Однако при снижении реакционной температуры и концентрации катализатора увеличивается время реакции, необходимое для получения одинаковой заданной молекулярной массы.

Было бы желательно найти решение проблемы получения полимера с высокой ХВ в расплавной фазе с лучшим - более низким - b^* (мера желтого цвета полимера). Кроме того, было бы также желательно сохранить такое же или лучшее - более короткое - время реакции для получения заданной высокой ХВ в расплаве по сравнению с временем реакции, необходимым для получения такой же заданной ХВ в катализируемых титаном реакциях с приемлемым b^* -показателем цвета.

3. Краткое описание изобретения

Авторами найден способ получения продукта - сложнополиэфирного полимера в расплавной фазе с высокой ХВ, в котором основной полимер из расплавной фазы имеет приемлемый показатель b^* для цвета. В способе сложнополиэфирный полимер,

полученный в расплавной фазе с высокой ХВ, теперь имеет лучший более низкий показатель b^* для цвета по сравнению с продуктами катализируемой титаном реакции при равном времени реакции. Неожиданно авторами также был найден способ, который допускает широкий интервал концентраций катализатора и температур реакции поликонденсации при одновременном получении основного сложнополиэфирного полимера, имеющего более низкий b^* относительно катализируемых титаном реакций в расплавной фазе. Авторами также установлено, что в способе по изобретению время реакции, нужное для получения заданной высокой ХВ, меньше, чем в катализируемом титаном процессе при низком содержании титанового катализатора и низких реакционных температурах, хотя и известно, что титансодержащие катализаторы имеют высокую активность.

В данном случае предлагается расплавнофазный способ получения расплавнофазного сложнополиэфирного полимерного продукта, включающий введение содержащего сурьму катализатора в расплавную фазу, поликонденсацию расплава, содержащего указанный катализатор в расплавной фазе, до тех пор, пока ХВ расплава не достигнет значения не менее 0,75 дл/г.

Также предлагаются гранулы из расплавной фазы сложнополиэфирного полимера, имеющие ХВ не менее 0,70 дл/г, полученные без полимеризации в твердом состоянии и содержащие остатки сурьмы.

Кроме того, предлагается способ, включающий подачу в экструдер сложнополиэфирной полимерной композиции, содержащей расплавнофазный продукт, содержащий остатки сурьмы и имеющий ХВ не менее 0,70 дл/г, полученный без увеличения молекулярной массы расплавнофазного продукта за счет полимеризации в твердом состоянии, расплавление сложнополиэфирной полимерной композиции с получением расплавленного сложнополиэфирного полимера, экструдирование расплавленной сложнополиэфирной полимерной композиции через фильеру с получением формованных изделий.

Также предлагается расплавнофазный способ получения расплавнофазного сложнополиэфирного полимерного продукта, содержащего не менее 100 ч./млн сурьмы по отношению к массе продукта, включающий введение содержащего сурьму катализатора в расплавную фазу; поликонденсацию расплава, содержащего указанный катализатор в расплавной фазе; и до того, как ХВ расплава достигнет значения 0,45 дл/г, непрерывную поликонденсацию расплава либо при температуре в интервале 265-305°C, либо при давлении ниже атмосферного, либо при их комбинации, в каждом случае до тех пор, пока ХВ расплава не достигнет значения 0,75 дл/г; с получением расплавнофазного продукта, имеющего цветовой показатель b^* в интервале от -5 до +5 (CIELAB-единицы). Единицы показателя цвета всегда выражены в CIELAB-единицах, если не указано иное.

Кроме того, предлагается расплавнофазный способ получения расплавнофазного сложнополиэфирного полимерного продукта, включающий поликонденсацию расплава в присутствии содержащего сурьму катализатора до ХВ не менее 0,75 дл/г, в котором указанный продукт имеет b^* -показатель цвета от -5 до +5 и L^* не менее 70. Расплавнофазный продукт необязательно содержит подсинивающий тонер и/или улучшающую характеристики при повторном нагревании добавку, полученную *in situ*, введенную в расплав, или введенную после затвердевания расплава, или любую их комбинацию. Подсинивающим тонером является, предпочтительно, органический тонер.

В еще одном варианте предлагается расплавнофазный способ получения

расплавнофазного сложнополиэфирного полимерного продукта, включающий:

а) этерификацию или переэтерификацию диола с карбоновокислотным компонентом, включающим карбоновые кислоты, производные дикарбоновых кислот и их смеси, с получением олигомерной смеси;

б) поликонденсацию олигомерной смеси с получением расплава сложнополиэфирного полимера, имеющего ХВ не менее 0,75 дл/г; и

в) введение соединения сурьмы в расплавную фазу до того, как ХВ расплава сложнополиэфирного полимера достигает 0,45 дл/г; и

г) необязательное введение стабилизатора в расплавную фазу; в котором сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт имеет b*-показатель цвета от -5 до +5.

Предпочтительно, поликонденсационные катализаторы, вводимые в зону поликонденсации, не содержат титансодержащих соединений, и в способе прямой этерификации вся расплавнофазная реакция протекает в отсутствие титансодержащих соединений, и, наиболее предпочтительно, в способе переэтерификации вся расплавнофазная реакция также протекает в отсутствие титансодержащих соединений. Еще в одном варианте единственным катализатором поликонденсации, вводимым в способе прямой этерификации, является содержащее сурьму соединение (соединения).

Также предлагается способ получения сложнополиэфирного полимера расплавнофазной полимеризацией расплава в присутствии содержащего сурьму катализатора с получением расплавнофазного продукта, в котором время реакции расплава от ХВ 0,45 дл/г до ХВ в интервале 0,70-0,90 дл/г составляет 100 минут или менее. Предпочтительно, давление, прикладываемое в указанном интервале, составляет 2 мм рт.ст. или менее. Кроме того, расплавнофазный продукт, полученный указанным способом, имеет b* в интервале от -5 до +5.

Также предлагается сложнополиэфирный полимер, имеющий степень кристалличности не менее 25% и ХВ не менее 0,70 дл/г без твердофазной полимеризации полимера, причем указанный полимер содержит остатки сурьмы и имеет b*-показатель цвета от -5 до +5 и L* не менее 70. Желательно, чтобы полимер практически не содержал остатков титана.

4. Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение может быть понято более легко при ссылке на последующее подробное описание изобретения.

Следует также отметить, что, как использовано в описании и прилагаемой формуле изобретения, формы единственного числа подразумевают множественное число, если контекст не диктует ясно обратное. Например, ссылка на переработку или получение "полимера", "заготовки", "изделия", "контейнера" или "бутыли" включает, как предполагается, переработку или получение множества полимеров, заготовок, изделий, контейнеров или бутылей. Ссылка на композицию, содержащую "ингредиент" или "полимер", включает и другие ингредиенты или другие полимеры, соответственно, помимо названного.

Под термином "содержащий" подразумевается, что, по меньшей мере, названные соединение, элемент, частица или стадия способа и т.д. должны присутствовать в композиции, или изделии, или способе, но не исключается присутствие других соединений, катализаторов, материалов, частиц, стадий способа и т.д., даже если другие такие соединения, материалы, частицы, стадии способа и т.д. имеют такую же функцию, как названное, если только это явно не исключено в формуле изобретения.

Также должно быть понятно, что указание одной или нескольких стадий способа не

исключает присутствия дополнительных стадий способа до или после указанных вместе взятых стадий способа или нахождения стадий способа между явно указанными стадиями способа. Кроме того, буквенное обозначение стадий способа является удобным средством идентификации дискретных действий или стадий, и, если не указано обратное, перечисленные стадии способа могут размещаться в любой последовательности. Выражение интервала включает все целые числа и их части в интервале. Выражение температуры или температурного интервала в способе, или реакционной смеси, или расплава либо применительно к расплаву, или полимера либо применительно к полимеру, означает во всех случаях, что для реакционных условий заданы определенные значения температуры или любые значения температуры в интервале (непрерывные или с промежутками); и что реакционная смесь, расплав или полимер подвергаются воздействию определенной таким образом температуры.

Значения характеристической вязкости, указанные по всему описанию, даются в единицах дл/г, как рассчитано по характеристической вязкости, измеренной при 25°C в смеси фенол:тетрахлорэтан в соответствии 60:40 по массе, согласно расчетам, приведенным непосредственно перед примером 1 ниже.

Любое введение соединения или элемента в "расплавную фазу", включают введение соединения или элемента в качестве питания в любой точке способа и до стадии, когда расплав затвердеет, независимо от того, существует ли фактически расплав или нет в точке введения. Примеры точек введения в расплавную фазу включают следующее: в реактор этерификации в последовательности реакторов этерификации, в олигомерную реакционную смесь до поликонденсации, но после завершения этерификации, в процессе форполимеризации или в отделочное устройство.

"Основным сложнополиэфирным полимером" является сложнополиэфирный полимер, полученный расплавнофазной реакцией и полученный без введения подсинивающих тонеров, без добавок, снижающих количество АА, и без стабилизаторов. Основной сложнополиэфирный полимер, однако, может быть получен с добавками, которые восстанавливают металлокаталитическое соединение до элементарного металла.

"Расплавнофазным продуктом" является сложнополиэфирный полимер, полученный расплавнофазной реакцией, полученный с введением или без введения подсинивающих тонеров и других тонеров, добавок, снижающих количество АА, или добавок, улучшающих скорость повторного нагревания. Сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт может также содержать стабилизаторы. Добавки и тонеры могут быть введены в расплавную фазу чистыми, в носителе или в концентрате. Расплавнофазные продукты могут быть выделены в форме гранул или стружек или могут быть поданы как расплав из устройства отделки расплавной фазы в экструдеры и направлены в формы для получения формованных изделий, таких как бутылочные заготовки (например, "расплав в форму" или "расплав в заготовку"). Если не определено иное, расплавнофазный продукт может принимать любую форму, включая аморфные гранулы, кристаллизованные гранулы, гранулы в твердом состоянии, заготовки, листы, бутылки и т.д. Молекулярная масса расплавнофазных продуктов может быть, необязательно, увеличена в твердом состоянии перед экструдированием расплава и формованием в изделие.

"Сложнополиэфирная полимерная композиция", которая содержит, по меньшей мере, расплавнофазные продукты, может содержать другие ингредиенты, которые желательно ввести, но которые еще не содержатся в расплавнофазных продуктах, и считается полностью рецептурированной композицией, которая используется для

получения формованных изделий. Например, подсинивающие тонеры, добавки снижающие количество АА или добавки для повторного нагревания, если они еще не введены в расплавную фазу для получения расплавнофазного продукта, могут быть введены в расплавнофазный продукт как смесь твердых веществ или расплавная смесь, или добавки могут быть поданы вместе с расплавнофазными продуктами в экструдер для получения формованных изделий, так что сложнополиэфирная полимерная композиция образуется около или в экструдере. Добавки и тонеры могут вводиться чистыми, в жидком носителе или в твердом сложнополиэфирном концентрате.

Сложнополиэфирным полимером данного изобретения является любой термопластичный сложнополиэфирный полимер в любом состоянии (например, твердом или расплавленном) и в любой форме, которые каждый раз допускает контекст, в котором используется фраза, и включает композицию материала, получаемого из расплавной фазы, или в виде полимера в твердом состоянии, или композицию материала в зоне экструзии расплава, в виде бутылочной заготовки, или в виде раздутой формованной бутылки. Сложнополиэфирный полимер может, необязательно, содержать добавки, введенные в сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт или гранулу твердого состояния.

Термин "расплав" в контексте расплавнофазной реакции является широкоохватывающим термином, относящимся к потоку, подвергающемуся реакции в любой точке расплавной фазы для получения сложнополиэфирного полимера, и включает поток в этерификационной фазе, несмотря на то, что вязкость потока на данной стадии обычно является неизмеряемой или незначашей, а также включает поток в поликонденсационной фазе, включая форполимер и отделочные фазы, в переходных состояниях между каждой из фаз и до точки, где расплав затвердевает, и исключает сложнополиэфирный полимер, подвергающийся увеличению молекулярной массы в твердом состоянии.

L^* -, a^* - и b^* -интервалы показателей цвета описаны здесь и в прилагаемой формуле изобретения. L^* -, a^* - и b^* -показатели цвета определяются на образцах, измельченных в порошок, или изготовленных в виде диска, как пояснено ниже. Считается, что образец находится в определенном интервале L^* - или b^* -показателей цвета в прилагаемой формуле изобретения, если представленные значения L^* или b^* , полученные на образце, измеренном любым из указанных методов испытаний, находятся в интервалах, определенных в прилагаемой формуле изобретения. Например, считается, что если значение b^* -показателя цвета находится вне заданного интервала b^* , измеренного одним методом испытаний, но внутри заданного интервала b^* , измеренного другим методом испытаний, то полимер по данному показателю находится в заданном интервале, потому что он удовлетворяет определенному интервалу b^* -показателя цвета по одному из методов испытаний.

Сложнополиэфирная полимерная композиция этим не ограничивается, например, композиция может быть получена с подсинивающими тонерами, добавками для повторного нагревания, другими катализаторами или любыми другими добавками или же без них. При установлении значения показателя цвета сложнополиэфирная полимерная композиция не должна иметь это значение во всех своих формах в процессе цикла получения от расплавной фазы до изготовления продукта в виде бутылки. Если не установлено иное, расплавнофазный продукт или сложнополиэфирная полимерная композиция, имеющие определенное значение цвета, могут относиться к сложнополиэфирной полимерной композиции в форме расплава,

сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта, бутылочной заготовки и раздутой бутылки, каждое из которых может быть подвергнуто любому из методов испытаний, определенных здесь. Влияние катализаторов на показатель цвета L^* расплавнофазного продукта может быть оценено с использованием стандартных L -значений цвета согласно CIE Lab. L^* -значение является мерой яркости. Данное значение измеряется в соответствии с ASTM D 6290 для непрозрачных или прозрачных порошков (отражательный метод) и в соответствии с ASTM D 1746 для дисков (метод пропускания). Теория и практика измерения цвета рассмотрены более подробно в работе "Principles of Color Technology", pp. 25-66 by John Wiley & Sons, New York (1981) by Fred W. Billmeyer, Jr. Яркость измеряется как L^* по CIE 1976 противоположно-цветной шкале, где 100% представляет собой идеально белый предмет, отражающий 100% при всех длинах волн, или бесцветный образец, пропускающий 100% при всех длинах волн. Значение L^* 100 в бесцветном образце в методе пропускания относится к идеально прозрачному образцу, тогда как значение L^* 0 в бесцветном образце относится к непрозрачному образцу.

Измерения значений цвета L^* , a^* и b^* проводят на образцах, полученных в соответствии с любым из следующих способов. Цвет определяют для полимера, формованного в диски (диаметром 3 см с толщиной в интервале 66-68 мил). Альтернативно, значения цвета измеряют для сложнополиэфирных полимеров, измельченных в порошок, проходящий через сито 3 мм. В случае дисков спектрофотометр HunterLabUltraScan используют для измерения L^* , a^* и b^* на трех дисках, сложенных вместе (толщина в интервале приблизительно 198-204 мил). Серию из трех прозрачных дисков диаметром 3 см и толщиной около 65-68 мил получают из образца сложного полиэфирного полимера, который необходимо проанализировать. Получение дисков выполняют экструдированием каждого образца сложного полиэфирного полимера при температуре 278°C и скорости шнека 120 об/мин в микроинжекторном цилиндре при 283-285°C. Цилиндр должен быть прочищен материалом перед попыткой формовать какие-либо диски. Готовые диски получают с использованием давления впрыска 100 фунт/кв.дюйм на плунжере. Форму для дисков поддерживают в температурном интервале 10-20°C циркулирующей охлаждающей воды. Может использоваться альтернативное экструзионное оборудование при условии, что образцы плавятся при указанных температурах и экструдированы при установленной скорости. Спектрофотометр HunterLabUltraScan работает с использованием осветительного источника света D65 с углом наблюдения 10° и интегрирующей сферической геометрией. Определение цвета выполняют методом полного пропускания (TRAN), в котором измеряется как свет, прошедший прямо через образец, так и свет, который диффузионно рассеивается. Три диска складывают вместе с использованием держателя перед источником света, причем поверхность, имеющую наибольшую площадь поверхности, помещают перпендикулярно источнику света.

Для измельченных порошков спектрофотометр HunterLabUltraScan XE работает с использованием осветительного источника света D65 с углом наблюдения 10° и интегрирующей сферической геометрией. Спектрофотометр HunterLabUltraScan XE является установленным на нуль, стандартизованным, УФ-калиброванным и подтвержденным контролем. Определение цвета выполняют отражательным методом (RSIN). Образцы сложнополиэфирного полимера, которые измельчают в порошок, имеют минимальную степень кристалличности 15%. Порошок не должен быть приготовлен из аморфного полимера. Соответственно, предполагается, что должны быть приняты соответствующие меры при анализировании бутылей данным

методом, потому что бутылки имеют участки низкой кристалличности. В том случае, когда невозможно отделить кристаллический полимер от аморфного полимера, считается, что дисковый метод будет лучше подходить для определения значений цвета.

5 Кристалличность полимера определяют с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Навеска образца для данного измерения составляет 10 ± 1 мг. Анализируемые образцы, предпочтительно, криогенно
10 измельчают. Осуществляют сканирование первого нагревания. Образец нагревают от приблизительно 25°C до 290°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ и определяют абсолютное значение площади эндотерм плавления (одной или нескольких) минус площадь любых экзотерм кристаллизации. Указанная площадь соответствует чистой теплоте
15 плавления и выражается в Джоулях. Теплота плавления ПЭТФ со 100% кристалличностью принимается равной 119 Дж/г, так что мас.% кристалличности гранулы рассчитывается как чистая теплота плавления, деленная на 119 и затем умноженная на 100. Если не указано иное, начальная температура плавления в
каждом случае также определяется с использованием того же ДСК-сканирования.

Процент кристалличности рассчитывают по обоим следующим параметрам:

20 Нижняя пиковая температура плавления: T_{m1a}

Верхняя пиковая температура плавления: T_{m1b}

Отметим, что в некоторых случаях, особенно при низкой кристалличности, в ДСК-приборе может иметь место перегруппировка кристаллов, настолько быстрая,
25 что истинное нижнее значение температуры плавления не определяется. Нижняя точка плавления тогда может быть обнаружена при увеличении линейной скорости подъема температуры ДСК-прибора и использовании меньших образцов. Для высокоскоростной калориметрии используют калориметр Perkin-Elmer Pyris-1. Массу
образца корректируют, чтобы она была обратно пропорциональна скорости
30 сканирования. Примерно 1 мг образца используют при $500^\circ\text{C}/\text{мин}$ и около 5 мг используют при $100^\circ\text{C}/\text{мин}$. Используют обычные чашки для ДСК-образцов. Для минимизации кривизны базовой линии осуществляют вычитание базовой линии.

Альтернативно, процент кристалличности также рассчитывают по средней
35 плотности двух-трех гранул, определенной с помощью градиентных трубок. Определение плотности с помощью градиентных трубок осуществляют согласно ASTM D 1505 с использованием бромида лития в воде.

Последующее описание относится к любому из нескольких вариантов получения расплавнофазных продуктов и способов получения сложнополиэфирных полимерных
40 расплавнофазных продуктов. В способе получения сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта содержащий сурьму катализатор вводят в расплавленную фазу, осуществляют поликонденсацию расплава, содержащего катализатор с сурьмой до тех пор, пока ХВ расплава не достигнет значения не менее
45 $0,75$ дл/г. Сложнополиэфирные полимерные расплавнофазные продукты в форме гранул имеют ХВ не менее $0,75$ дл/г и содержат остатки содержащего сурьму катализатора. Указанная ХВ получается без необходимости полимеризации в твердом состоянии. Также предусматривается способ получения формованных изделий из
50 расплавнофазных продуктов путем подачи в экструдер сложнополиэфирной полимерной композиции, содержащей расплавнофазные продукты, содержащие остатки сурьмы и имеющие ХВ не менее $0,70$ дл/г, полученной без увеличения молекулярной массы расплавнофазного продукта полимеризацией в твердом состоянии, расплавлении сложнополиэфирной полимерной композиции с получением

расплавленного сложнополиэфирного полимера и затем экструдировании расплавленной сложнополиэфирной полимерной композиции через фильеру с формованием формованных изделий.

5 В некоторых дополнительных вариантах предусматривается расплавнофазный способ получения сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта, содержащего не менее 100 ч./млн, и предпочтительно до примерно 500 ч./млн, или 450 ч./млн сурьмы по отношению к массе продукта, который (способ) включает введение содержащего сурьму катализатора в расплавную фазу; поликонденсацию расплава, 10 содержащего указанный катализатор в расплавной фазе; и прежде, чем ХВ расплава достигнет значения 0,45 дл/г, непрерывную поликонденсацию расплава либо при температуре в интервале 265-305°C, либо при давлении ниже атмосферного, либо при их комбинации, в каждом случае, пока ХВ расплава не достигнет значения не менее 0,75 дл/г; с получением сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного 15 продукта, имеющего показатель b^* цвета в интервале от -5 до +5.

Как отмечено выше, предусматривается расплавнофазный способ получения сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта, включающий:

- 20 а) этерификацию или переэтерификацию диола и карбоновокислотного компонента, содержащего дикарбоновые кислоты, производные дикарбоновых кислот и их смеси, с получением олигомерной смеси;
- б) поликонденсацию олигомерной смеси с получением расплава сложнополиэфирного полимера, имеющего ХВ не менее 0,75 дл/г; и
- 25 в) введение соединения сурьмы в расплавную фазу прежде, чем ХВ расплава сложнополиэфирного полимера достигнет 0,45 дл/г; и
- д) необязательное введение стабилизатора в расплавную фазу; в котором сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт имеет b^* -показатель цвета в интервале от -5 до +5.

30 Каждый из указанных вариантов теперь описывается более подробно.

Примеры подходящих сложнополиэфирных полимеров включают полиалкилентерефталатные гомополимеры и сополимеры, модифицированные модификатором в количестве 40 мол.% или менее, предпочтительно, менее 15 мол.%, наиболее предпочтительно, менее 10 мол.% (вместе обозначенные для краткости как "ПАТ" ("PAT")), и полиалкиленнафталатные гомополимеры и сополимеры, модифицированные модификатором в количестве менее 40 мол.%, предпочтительно, 35 менее 15 мол.%, наиболее предпочтительно, менее 10 моль.% (вместе обозначенные как "ПАН" ("PAN")), и смеси ПАТ и ПАН. Если не указано иное, полимер включает как гомополимерный, так и сополимерный вариант. Предпочтительным 40 сложнополиэфирным полимером является полиалкилентерефталатный полимер, и наиболее предпочтительным является полиэтилентерефталатный полимер.

Обычно сложные полиэфиры, такие как полиэтилентерефталат, получают взаимодействием диола, такого как этиленгликоль, с дикарбоновой кислотой в виде 45 свободной кислоты или ее сложного диметилового эфира с получением сложноэфирного мономера и/или олигомеров, которые затем поликонденсируются с получением сложного полиэфира. В ходе способа может взаимодействовать более одного соединения, содержащего группу (группы) карбоновой кислоты или ее производного (производных). Все соединения, содержащие группу (группы) 50 карбоновой кислоты или ее производного (производных), которые находятся в продукте, составляют "карбоновокислотный компонент". Мольное процентное содержание всех соединений, содержащих группу (группы) карбоновой кислоты или ее

производного (производных), которые находятся в продукте, в сумме дает 100.

"Остатки соединения (соединений), содержащих группу (группы) карбоновой кислоты или ее производного (производных), которые находятся в продукте", относятся к части указанного соединения (соединений), которые остаются в олигомерной и/или полимерной цепи после реакции конденсации с соединением (соединениями), содержащим (содержащими) гидроксильную группу (группы). Остатки карбоновокислотного компонента относятся к части указанного компонента, которые остаются в олигомерной и/или полимерной цепи после того, как указанный компонент конденсируется с соединением, содержащим гидроксильную группу (группы).

Частью сложнополиэфирного полимерного продукта (продуктов) может стать более одного соединения, содержащего гидроксильную группу (группы), или его производных. Все соединения, содержащие гидроксильную группу (группы), или их производные, которые стали частью указанного продукта (продуктов), составляют гидроксильный компонент. Мольное процентное содержание всех соединений, содержащих гидроксильную группу (группы), или их производных, которые составляют часть указанного продукта (продуктов), в сумме дает 100. "Остатки соединения (соединений), содержащего гидроксильную группу (группы), или их производных, которые составляют часть указанного продукта", относятся к части указанного соединения (соединений), которая остается в указанном продукте после того, как указанное соединение (соединения) конденсируется (конденсируются) с соединением (соединениями), содержащим группу (группы) карбоновой кислоты, или его производным (производными), и дополнительно конденсируется с цепями сложнополиэфирного полимера различной длины. "Остатки гидроксильного компонента" относятся к части указанного компонента, который остается в указанном продукте.

Мольный процент гидроксильных остатков и остатков карбоновой кислоты в продукте (продуктах) может быть определен протонным ЯМР.

В одном варианте сложнополиэфирные полимеры содержат:

(а) карбоновокислотный компонент, содержащий не менее 80 мол.% или не менее 90 мол.%, или не менее 92 мол.%, или не менее 96 мол.% остатков терефталевой кислоты, производных терефталевой кислоты, нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты, производных нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты или их смесей, и

(б) гидроксильный компонент, содержащий не менее 80 мол.% или не менее 90 мол.%, или не менее 92 мол.%, или не менее 96 мол.% остатков этиленгликоля,

по отношению к 100 мол.% остатков карбоновокислотного компонента и 100 мол.% остатков гидроксильного компонента в сложнополиэфирном полимере.

Предпочтительными являются остатки терефталевой кислоты и их производных.

Реакция карбоновокислотного компонента с гидроксильным компонентом в процессе получения сложнополиэфирного полимера не ограничивается

установленным мольным процентным содержанием, так как можно использовать большой избыток гидроксильного компонента, если желательно, например, порядка до 200 мол.%, по отношению к 100 мол.% используемого карбоновокислотного компонента. Сложнополиэфирный полимер, полученный реакцией, будет, однако, содержать установленные количества остатков дикарбоновой кислоты и остатков этиленгликоля.

Производные терефталевой кислоты и нафталиндикарбоновой кислоты включают C_1 - C_4 -диалкилтерефталат и C_1 - C_4 -диалкилнафталаты, такие как диметилтерефталат

и диметилнафталат.

В дополнение к дикислотному компоненту терефталевой кислоты, производных терефталевой кислоты, нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты, производных нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты или их смесей карбоновокислотный компонент (компоненты) настоящего сложного полиэфира может включать одно или несколько дополнительных модифицирующих карбоновокислотных соединений. Такие дополнительные модифицирующие карбоновокислотные соединения включают монокарбоновокислотные соединения, дикарбоновокислотные соединения и соединения с более высоким числом карбоксильных групп. Примеры включают ароматические дикарбоновые кислоты, предпочтительно, имеющие 8-14 углеродных атомов, алифатические дикарбоновые кислоты, предпочтительно, имеющие 4-12 углеродных атомов, или циклоалифатические дикарбоновые кислоты, предпочтительно, имеющие 8-12 углеродных атомов. Более конкретными примерами модифицирующих дикарбоновых кислот, используемых в качестве кислотного компонента (компонентов), являются фталевая кислота, изофталевая кислота, нафталин-2,6-дикарбоновая кислота, циклогександикарбоновая кислота, циклогександиуксусная кислота, дифенил-4,4'-дикарбоновая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, азелаиновая кислота, себациновая кислота и т.п., причем наиболее предпочтительными являются изофталевая кислота, нафталин-2,6-дикарбоновая кислота и циклогександикарбоновая кислота. Должно быть понятно, что термином "карбоновая кислота" охватывается использование соответствующих ангидридов, сложных эфиров и хлорангидридов указанных кислот. Также можно модифицировать сложный полиэфир трикарбоксильными соединениями и соединениями с более высоким числом карбоксильных групп.

В дополнение к гидроксильному компоненту, содержащему этиленгликоль, гидроксильный компонент настоящего сложного полиэфира может включать дополнительные модифицирующие моноолы, диолы или соединения с более высоким числом гидроксильных групп. Примеры модифицирующих гидроксильных соединений включают циклоалифатические диолы, предпочтительно, имеющие 6-20 углеродных атомов, и/или алифатические диолы, предпочтительно, имеющие 3-20 углеродных атомов. Более конкретные примеры таких диолов включают диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, 1,4-циклогександиметанол, пропан-1,3-диол, бутан-1,4-диол, пентан-1,5-диол, гексан-1,6-диол, 3-метилпентандиол-(2,4), 2-метилпентандиол-(1,4), 2,2,4-триметилпентандиол-(1,3), 2,5-диэтилгександиол-(1,3), 2,2-диэтилпропандиол-(1,3), гександиол-(1,3), 1,4-ди(гидроксиэтокси)бензол, 2,2-бис-(4-гидроксициклогексил)пропан, 2,4-дигидрокси-1,1,3,3-тетраметилциклобутан, 2,2-бис-(3-гидроксиэтоксифенил)пропан и 2,2-бис-(4-гидроксипропоксифенил)пропан.

Конкретный способ получения сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта из расплава не ограничивается. Способы получения расплавной фазы сложного полиэфира обычно включают а) прямую конденсацию дикарбоновой кислоты с диолом, необязательно, в присутствии катализаторов этерификации в зоне этерификации, за которой следует б) поликонденсация на форполимерной и отделочной стадиях в присутствии катализатора поликонденсации; или а) переэтерификацию обычно в присутствии катализатора переэтерификации в фазе переэтерификации, за которой следует б) поликонденсация на форполимерной и отделочной стадиях в присутствии катализатора поликонденсации.

Для дополнительной иллюстрации: на стадии а) смесь одной или нескольких

дикарбоновых кислот, предпочтительно, ароматических дикарбоновых кислот, или их производных, образующих сложные эфиры, и одного или нескольких диолов непрерывно подают в этерификационный реактор, работающий при температуре примерно от 200°C до 300°C и давлении ниже атмосферного примерно от 1 фунт/кв.дюйм до примерно 70 фунт/кв.дюйм. Время пребывания реагентов обычно находится в интервале от примерно одного до пяти часов. Обычно дикарбоновая кислота прямо этерифицируется диолом (диолами) при повышенном давлении и при температуре примерно от 240°C до примерно 285°C.

Реакцию этерификации проводят до тех пор, пока не достигается степень этерификации не менее 70%, но в более типичном случае до тех пор, пока не достигается степень этерификации не менее 85%, с получением желаемой олигомерной смеси (иначе называемой "мономер"). Реакция получения олигомерной смеси обычно является некатализируемой в способе прямой этерификации и катализируемой в способах переэтерификации. Содержащий сурьму катализатор может необязательно вводиться в зону этерификации вместе с исходными материалами. Обычные катализаторы переэтерификации, которые могут использоваться в реакции переэтерификации между диалкилтерефталатом и диолом, включают алколюлаты титана и дибутилоловодилаурат, цинковые соединения, марганцевые соединения, причем каждый используется в отдельности или в комбинации друг с другом.

Являются подходящими любые другие каталитические материалы, хорошо известные специалистам в данной области техники. В наиболее предпочтительном варианте, однако, реакция переэтерификации проходит в отсутствие титановых соединений.

Титансодержащие катализаторы, присутствующие в процессе реакции поликонденсации, отрицательно влияют на b^* , делая расплав более желтым. Хотя можно дезактивировать титансодержащий катализатор стабилизатором после завершения реакции переэтерификации и до начала поликонденсации, в наиболее предпочтительном варианте желательно исключить возможность отрицательного влияния титансодержащего катализатора на b^* -показатель цвета расплава путем проведения реакций прямой этерификации или переэтерификации в отсутствие титансодержащих соединений. Подходящие альтернативные катализаторы переэтерификации включают цинковые соединения, марганцевые соединения или их смеси.

Полученная олигомерная смесь, образованная в зоне этерификации (в которой происходят процессы прямой этерификации и переэтерификации), содержит бис-(2-гидроксиэтил)терефталатный ((ВНЕТ) (БГЭТФ)) мономер, низкомолекулярные олигомеры, ДЭГ и следовые количества воды в качестве побочного продукта конденсации, не удаленного в зоне этерификации, вместе с другими следовыми количествами примесей из исходных материалов, и/или возможно образованных катализируемыми побочными реакциями и другими необязательно вводимыми соединениями, такими как тонеры и стабилизаторы. Относительные количества БГЭТФ и олигомерных частиц варьируются в зависимости от того, является ли способ способом прямой этерификации, и в этом случае количество олигомерных частиц является значительным, и они даже присутствуют в качестве главных частиц, или способом переэтерификации, и в этом случае относительное количество БГЭТФ преобладает над олигомерными частицами. Воду удаляют по мере того, как протекает реакция этерификации, так, чтобы сдвигать равновесие в сторону желаемых продуктов. Зона этерификации обычно дает мономерные и олигомерные частицы, если они вообще образуются, непрерывно в ряду из одного или нескольких реакторов.

Альтернативно, мономерные и олигомерные частицы в олигомерной смеси могут быть получены в одном или нескольких реакторах периодического действия.

Понятно, однако, что в способе получения ПЭН (PEN) реакционная смесь будет содержать мономерные частицы бис-2,6-(2-гидроксиэтил)нафталата и его соответствующих олигомеров. На данной стадии ХВ является обычно неизмеряемой или составляет менее 0,1. Средняя степень полимеризации расплавленной олигомерной смеси составляет обычно менее 15 и часто менее 7,0.

Как только олигомерную смесь получают с желаемой степенью этерификации, ее транспортируют из зоны или реакторов этерификации в зону поликонденсации на стадии b). Зона поликонденсации обычно состоит из форполимерной зоны и отделочной зоны, хотя нет необходимости иметь отдельные зоны в зоне поликонденсации. Реакции поликонденсации инициируются и проводятся в расплавной фазе в зоне форполимеризации и заканчиваются в расплавной фазе в отделочной зоне, после чего расплав затвердевает с образованием сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта обычно в форме хлопьев, гранул или в любой другой форме.

Каждая зона может содержать последовательность из одного или нескольких различных реакционных сосудов, работающих в различных условиях, или зоны могут быть объединены в одном реакционном сосуде с использованием одной или нескольких подстадий, работающих в различных условиях в единственном реакторе. То есть стадия форполимеризации может включать использование одного или нескольких реакторов, работающих непрерывно, одного или нескольких реакторов периодического действия или даже одной или нескольких реакционных стадий или подстадий, осуществляемых в единственном реакционном сосуде. Время пребывания расплава в отделочной зоне относительно времени пребывания расплава в зоне форполимеризации не ограничивается. Например, в некоторых реакторных конструкциях зона форполимеризации составляет первую половину поликонденсации в расчете на время реакции, тогда как отделочная зона составляет вторую половину поликонденсации. Другие реакторные конструкции могут регулировать отношение времени пребывания в отделочной зоне и зоне форполимеризации в соотношении примерно 1,5:1 или выше. Общее различие между зоной форполимеризации и отделочной зоной во многих конструкциях состоит в том, что последняя зона часто работает при более высокой температуре и/или более низком давлении, чем рабочие условия в зоне форполимеризации. Обычно каждая из зон форполимеризации и отделки содержит один реакционный сосуд или последовательность из более чем одного реакционного сосуда, и форполимеризационный и отделочный реакторы следуют друг за другом в последовательности как часть непрерывного процесса получения сложнополиэфирного полимера.

В зоне форполимеризации, также известной в промышленности как полимеризатор I стадии поликонденсации, низкомолекулярные мономеры и олигомеры в олигомерной смеси полимеризуются посредством поликонденсации с образованием полиэтилентерефталатного сложного полиэфира (сложного полиэфира ПЭН) в присутствии содержащего сурьму катализатора, введенного в расплавную фазу, что описано как стадия c), в зонах этерификации или поликонденсации, как например, непосредственно перед инициированием поликонденсации, в процессе поликонденсации, или в зоне этерификации перед инициированием этерификации или переэтерификации, или в процессе или при завершении реакции этерификации или переэтерификации. Если содержащий сурьму катализатор не вводят на стадии

этерификации мономеров для получения олигомерной смеси, его вводят на данной стадии для катализирования реакции между мономерами и между

низкомолекулярными олигомерами или между ними друг с другом с нарастанием молекулярной массы и отделением диола (диолов) в качестве побочного продукта.

5 Если содержащий сурьму катализатор вводят в зоне этерификации, его обычно смешивают с диолом (диолами) и подают в этерификационный реактор.

Если желательно, содержащий сурьму катализатор вводят в расплавную фазу до того, как ХВ расплава превысит 0,30 дл/г. При введении содержащего сурьму

10 катализатора до того, как ХВ расплава превысит 0,30 дл/г, удается избежать чрезмерно длительного времени реакции. Содержащий сурьму катализатор может быть введен в зоне этерификации или зоне поликонденсации, или в той и другой.

Предпочтительно, содержащий сурьму катализатор вводят до того, как ХВ расплава превысит 0,2 дл/г, или, несмотря на фактическую ХВ, более предпочтительно вводят

15 перед входом в зону поликонденсации. Начало реакции поликонденсации является обычно заметным либо по более высокой фактической рабочей температуре, чем рабочая температура в зоне этерификации, либо по заметному снижению давления по сравнению с зоной этерификации, либо по тому и другому. В некоторых случаях зона поликонденсации отличается более высокими фактическими рабочими температурами и более низкими давлениями (обычно ниже атмосферного), чем фактические рабочие температура и давление в зоне этерификации.

Подходящими содержащими сурьму катализаторами, вводимыми в расплавную фазу, являются любые содержащие сурьму катализаторы, эффективные для катализа

25 реакции поликонденсации. Они включают (но не ограничиваются этим) соединения сурьмы(III) и сурьмы(V), признанные в технике, и, в частности, соединения сурьмы(III) и сурьмы(V), растворимые в диолах, причем соединения сурьмы(III) являются

наиболее широко используемыми. Другие подходящие соединения включают такие соединения сурьмы, которые реагируют, но необязательно растворяются в диолах перед реакцией, причем примеры таких соединений включают оксид сурьмы(III).

Отдельные примеры подходящих содержащих сурьму катализаторов включают оксид сурьмы(III) и ацетат сурьмы(III), гликоляты сурьмы(III), этиленгликоксид сурьмы(III) и их смеси, причем оксид сурьмы(III) является предпочтительным.

35 количеством вводимого содержащего сурьму катализатора является количество, эффективное для обеспечения содержания от примерно не менее 100, или не менее 180, или не менее 200 ч./млн. Установленное количество сурьмы дано в расчете на содержание металла независимо от его степени окисления. Для практических целей требуется не более примерно 599 ч./млн сурьмы по отношению к массе получаемого сложного полиэфира.

На стадии поликонденсации форполимера обычно используют ряд из одного или нескольких реакторов, и ее проводят при температуре от примерно 230°C до 305°C в течение периода времени от примерно пяти минут до четырех часов.

45 В ходе данной стадии ХВ мономеров и олигомеров увеличивается до примерно не более 0,45 дл/г. Диольный побочный продукт удаляют из форполимерного расплава с использованием приложенного вакуума в интервале от 4 до 200 торр для проведения поликонденсации расплава.

С этой точки зрения, полимерный расплав иногда перемешивают для облегчения выхода диола из полимерного расплава. Когда полимерный расплав подают в последующие реакторы, молекулярная масса и, таким образом, характеристическая вязкость полимерного расплава увеличиваются.

50 Давление в каждом последующем реакторе обычно снижают для обеспечения

5 большей степени полимеризации в каждом последующем реакторе или в каждой последующей зоне в реакторе. Для облегчения удаления гликолей, воды, спиртов, альдегидов и других реакционных продуктов реакторы обычно работают под вакуумом или продуваются инертным газом. Инертным газом является любой газ, который не приводит к нежелательным реакциям или характеристикам продукта в реакционных условиях. Подходящие газы включают (не ограничиваясь этим) аргон, гелий и азот.

10 Как только получают желаемую ХВ в зоне форполимеризации, обычно не более 0,45, форполимер подают из зоны форполимеризации в отделочную зону, где вторая стадия поликонденсации продолжается в одном или нескольких отделочных реакторах, обычно (но необязательно) доведенных до более высоких температур, чем имеется в зоне форполимеризации, до значения в интервале от 250°C до 310°C, более
15 обычно, от 270 до 300°C, пока ХВ не увеличится от ХВ расплава в зоне форполимеризации (типично 0,30, но обычно не более 0,45) до ХВ в интервале от примерно не менее 0,70 или не менее 0,75 дл/г до примерно 1,2 дл/г. Последний реактор, обычно известный в промышленности как "полимеризатор II стадии конденсации", "отделочник" или "поликонденсатор", обычно также работает при
20 давлении ниже используемого в зоне форполимеризации с дополнительным отводом диола и увеличением молекулярной массы полимерного расплава. Давление в отделочной зоне может быть в интервале примерно 0,2-20 торр или 0,2-10 торр, или 0,2-2 торр. Хотя химические процессы, имеющие место в отделочной зоне, обычно в своей основе те же, что и в зоне форполимеризации, тот факт, что размер молекул и,
25 таким образом, вязкость различаются, означает, что реакционные условия также различаются. Однако подобно форполимеризационному реактору, каждый из отделочных реакторов работает под вакуумом или в атмосфере инертного газа, и каждый обычно перемешивается для облегчения удаления диола и воды.

30 В случае способа данного изобретения расплавнофазная реакция поликонденсации способна проходить в широком интервале рабочих температур и концентраций катализатора при поддержании приемлемого b^* -показателя цвета основного сложнополиэфирного полимера ниже +5. Таким образом, способ изобретения не ограничивается низкими концентрациями катализатора и низкими температурами
35 поликонденсации для поддержания приемлемого b^* -показателя цвета.

40 Должно быть понятно, что способ, описанный выше, является иллюстрацией расплавнофазного способа, и что данное изобретение не ограничивается указанным иллюстративным способом. Например, хотя ссылка сделана на ряд рабочих условий при некоторых дискретных значениях ХВ, отличающиеся условия способа могут быть осуществлены внутри или вне установленного интервала значений ХВ, или установленные рабочие условия могут быть применены для иных значений ХВ в расплаве, чем установленные. Кроме того, можно регулировать условия способа на основе времени реакции вместо измерения ХВ расплава. Кроме того, способ не
45 ограничивается использованием емкостных реакторов, расположенных последовательно или параллельно, или использованием различных реакторов для каждой зоны. Кроме того, нет необходимости использовать разделение реакции поликонденсации в зоне форполимеризации и отделочной зоне, потому что реакция
50 поликонденсации может иметь место в непрерывном диапазоне незначительных колебаний рабочих условий во времени в одном полимеризационном реакторе или во множестве реакторов в последовательности в периодическом, либо полупериодическом, либо в непрерывном процессе.

Как только получают желаемую ХВ с минимальным значением ХВ 0,70 дл/г, или 0,75 дл/г в других вариантах, расплав сложнополиэфирного полимера в расплавнофазных реакторах выгружают в качестве расплавнофазного продукта. Расплавнофазный продукт далее перерабатывают в желаемую форму, такую как аморфная гранула или формованное изделие, способом расплавнофазного формования. ХВ расплавнофазного продукта составляет не менее 0,70 дл/г, или 0,75 дл/г, или 0,78 дл/г, или 0,80 дл/г и до примерно 1,2 дл/г или 1,15 дл/г.

Также предлагается способ получения расплавнофазного продукта полимеризацией расплава в присутствии содержащего сурьму катализатора, в котором время реакции расплава от ХВ 0,45 дл/г и до ХВ в интервале от 0,70 дл/г до 0,90 дл/г или до завершения реакции поликонденсации составляет 100 минут или менее, или 80 минут или менее, или 70 минут или менее. В другом варианте время реакции расплава от ХВ 0,3 дл/г и до ХВ в интервале от 0,70 дл/г до 0,90 дл/г составляет 100 минут или менее, или 80 минут или менее, или 70 минут или менее. Альтернативно, время реакции в отделочной зоне до завершения поликонденсации составляет 100 минут или менее или 80 минут или менее, независимо от ХВ расплава, подаваемого в отделочную зону. Предпочтительно, давление, прикладываемое в указанном интервале, составляет около 2 мм рт.ст. или менее и около 0,05 мм рт.ст. или более. Кроме того, b^* -показатель цвета расплавнофазного продукта, полученного указанным способом, находится в интервале от -5 до +5. Способ данного изобретения позволяет быстро получить основной сложнополиэфирный полимер, имеющий приемлемый b^* -показатель цвета.

Также предлагается вариант реализации, который включает подачу в экструдер, такой как машина инжекционного формования, сложнополиэфирной композиции, содержащей расплавнофазный продукт, содержащий остатки сурьмы и имеющий ХВ не менее 0,70 дл/г, полученной без увеличения молекулярной массы расплавнофазного продукта в твердом состоянии, расплавление сложнополиэфирной композиции с получением расплавленного сложнополиэфирного полимера, экструдирование расплавленной сложнополиэфирной полимерной композиции через фильеру с формованием формованных изделий, где формованные изделия имеют b^* -показатель цвета в интервале от -5 до +5. При получении продукта с высокой ХВ в расплавленной фазе стадии процесса в твердом состоянии можно будет совсем избежать. Процесс в твердом состоянии обычно используется для увеличения молекулярной массы (и ХВ) гранул в твердом состоянии обычно на не менее чем 0,05 единиц ХВ, и в более типичном случае на от 0,1 до 0,5 единиц ХВ.

Хотя получение сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта, имеющего высокую ХВ не менее 0,75 дл/г, исключает необходимость в обработке в твердом состоянии, в необязательном варианте расплавнофазные продукты могут подвергнуться обработке в твердом состоянии, если желательно дополнительно увеличить их молекулярную массу.

Еще в одном варианте также предлагается сложнополиэфирная полимерная композиция, содержащая расплавнофазные продукты, имеющие степень кристалличности не менее 25% и ХВ не менее 0,70 дл/г без полимеризации в твердом состоянии, и содержащие сурьму остатки, причем указанная сложнополиэфирная полимерная композиция имеет b^* -показатель цвета от -5 до +5 и показатель L^* не менее 70. Степень кристалличности определяется методом, описанным выше. Степень кристалличности составляет, необязательно, не менее 30% или не менее 35%, или не менее 40%. Расплавнофазные продукты, предпочтительно, по существу не содержат

титановых остатков и в способе прямой этерификации предпочтительно получаются при введении в расплавную фазу катализатора поликонденсации, состоящего только из содержащего сурьму соединения (соединений). Таким образом, сложнопolyэфирные полимеры, быстро полученные в расплавной фазе, имеющие приемлемый цвет, теперь могут быть выделены в виде ярких кристаллизованных гранул и поданы в преобразователь без необходимости увеличения их молекулярной массы в твердом состоянии.

Еще в одном варианте также предлагается сложнопolyэфирная полимерная композиция, практически не содержащая титановых остатков, содержащая сложнопolyэфирный полимер, имеющий b^* -показатель цвета от -5 до +5 CIELAB-единиц и L^* не менее 70 CIELAB-единиц и ХВ не менее 0,75 дл/г, полученная без обработки полимера полимеризацией в твердом состоянии для увеличения молекулярной массы, и содержащая остатки сурьмы. Указанные композиции могут содержать не менее 4 ч./млн добавки повторного нагревания, стабилизатора, подсинивающего тонера и/или добавки, поглощающей ацетальдегид.

Если желательно, термостойкость сложнопolyэфирного полимера может быть увеличена, а тенденция формованного изделия к образованию мутности может быть снижена при введении подходящего стабилизатора в расплав, что описано как стадия d). Не каждая рецептура требует введения стабилизатора, и не каждое конечное применение требует очень высокой яркости. Подходящие соединения-стабилизаторы, если они используются, содержат один или несколько атомов фосфора.

Фосфорсодержащие соединения стабилизатора могут быть введены в любой точке расплавнофазного способа. Например, стабилизатор катализатора может быть введен в любой момент расплавнофазного способа, включая подачу в зону этерификации, в процессе этерификации, в олигомерную смесь, в начале поликонденсации и в ходе или после поликонденсации. Стабилизатор желательно вводят после введения содержащего сурьму катализатора и до гранулирования, например, перед зоной форполимеризации, в зоне форполимеризации, в отделочном реакторе или между отделочной зоной и гранулятором.

В реакции переэтерификации стабилизатор катализатора или другие соединения, эффективные для дезактивации катализаторов переэтерификации, могут быть дополнительно введены в момент завершения реакции переэтерификации и перед поликонденсацией в мольных количествах, достаточных для дезактивации катализатора переэтерификации без значительного ухудшения каталитической активности содержащего сурьму катализатора, введенного после дезактивации катализатора переэтерификации. Однако катализатор переэтерификации не должен дезактивироваться до введения содержащего сурьму катализатора, если катализатор переэтерификации не ухудшает чрезмерно цвет получаемого сложнопolyэфирного полимерного расплавнофазного продукта. Титансодержащие катализаторы, однако, должны быть дезактивированы до начала поликонденсации и, предпочтительно, вообще не вводятся в зону переэтерификации, зону этерификации или зоны поликонденсации, так как было установлено, что они чрезмерно ухудшают b^* -показатель цвета. В случае прямой этерификации и в отсутствие любых титансодержащих соединений стабилизаторы, если они вводятся, могут быть введены после получения желаемой ХВ.

Конкретные примеры стабилизаторов включают кислотные фосфорные соединения, такие как фосфорная кислота, фосфористая кислота, полифосфорная кислота, карбоксифосфоновая кислота, производные фосфоновой кислоты и каждое

из их кислотных солей, сложных эфиров и производных, включая кислотные фосфатные сложные эфиры, такие как фосфатные сложные моно- и диэфиры, и неокислотные фосфатные сложные эфиры (например, фосфатные сложные триэфиры), такие как триметилфосфат, триэтилфосфат, трибутилфосфат, трибутоксипропилфосфат, трис(2-этилгексил)фосфат, олигомерные фосфатные сложные триэфиры, триоктилфосфат, трифенилфосфат, трилолилфосфат, (трис)этиленгликольфосфат, триэтилфосфоацетат, диметилметилфосфонат, тетраизопропилметилendifосфонат, смеси сложных моно-, ди- и триэфиров фосфорной кислоты с этиленгликолем, диэтиленгликолем и 2-этилгексанолом или смеси каждого. Другие примеры включают дистеарилпентаэритритдифосфит, моно-, ди- и тригидрофосфатные соединения, фосфитные соединения, некоторые неорганические фосфорные соединения, такие как дигидрофосфат натрия, фосфаты цинка или кальция, поли(этилен)гидрофосфат, силлилфосфаты, фосфорные соединения, используемые в комбинациях с гидроксид- или аминозамещенными карбоновыми кислотами, такими как метилсалицилат, малеиновая кислота, глицин или дибутилтарtrat, каждый из которых пригоден для дезактивации каталитических остатков металлов.

Количество фосфора относительно атомов сурьмы в данном способе не ограничивается, но во внимание принимается количество металлической сурьмы и других металлов, присутствующих в расплаве. Мольное соотношение фосфор:сурьма составляет желательно не менее 0,025:1 или в интервале от 0,025:1 до 5,0:1, предпочтительно, от примерно 0,1:1 до 3,0:1.

В расплав или в расплавнофазные продукты также может быть введено соединение, связывающее или поглощающее ацетальдегид. Конкретный момент введения зависит до некоторой степени от типа используемого АА-снижающего соединения. АА-поглощающее соединение может подаваться в экструдер, используемый как часть расплавной переработки гранул в заготовки или другие формованные изделия, или АА-поглощающее соединение может вводиться в расплавнофазный процесс. Некоторые поглотители имеют конечное число реакционных участков. Если АА-поглотители вводят в расплавную фазу, часто все реакционные участки используются к тому времени, когда гранулы сложнополиэфирного полимера расплавляют для получения заготовок. Другие АА-поглотители являются нестойкими при температурах и временах, используемых в поликонденсации. Если АА-поглощающий агент содержит достаточно реакционных участков, и материал и его продукт являются термостойкими, они могут вводиться в расплав в расплавнофазном способе получения сложнополиэфирного полимера, например, в отделочной секции, когда ХВ превышает 0,45 дл/г, и, более предпочтительно, после отделочной секции и перед гранулированием, когда ХВ превышает 0,70 дл/г.

Введение АА-поглощающих добавок является необязательным, и не каждое применение требует присутствия указанной добавки. Однако, если ее используют, АА-поглощающую добавку обычно вводят в количестве от примерно 0,05 до 5 мас.%, более предпочтительно, от примерно 0,1 до 3 мас.%, по отношению к массе сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта. Должно быть понятно, что добавка может быть введена отдельно или в жидком носителе, или как твердый концентрат в совместимой полимерной основной смоле. АА-поглощающая добавка может присутствовать в концентрате в количестве в интервале от 0,5 мас.% до 40 мас.% и разбавляться в массе расплава сложнополиэфирного полимера в машине инъекционного формования или в расплаве в расплавнофазном способе получения сложнополиэфирного полимера, например, в отделочной секции, когда ХВ

превышает 0,45 дл/г, и, более предпочтительно, после отделочной секции, когда ХВ превышает 0,70 дл/г.

5 АА-поглощающей добавкой может быть любая добавка, для которой известно, что она по взаимодействует с АА. Подходящие добавки включают полиамиды, такие как рассмотренные в патентах США №№ 5266413, 5258233 и 48837115, полиэфирамиды, такие как полиэфирамиды, рассмотренные в заявке на патент США пор. № 595460 от 5 февраля 1996 г., нейлон-6 и другие алифатические полиамиды, такие как полиамиды, рассмотренные в японской заявке Sho 62-182065 (1987),
10 этилендиаминтетрауксусную кислоту (патент США № 4357461, алкоксилированные полиолы (патент США № 5250333), бис(4-[bgr]-гидроксиэтоксифенил)сульфон (патент США № 4330661), цеолитные соединения (патент США № 5104965), 5-гидроксиизофталевою кислоту (патент США № 4093593), надкритический диоксид углерода (патент США № 5049647 и патент США № 4764323) и протонные кислотные
15 катализаторы (патент США № 4447595 и патент США № 4424337). Предпочтительно, АА-снижающая добавка выбрана из полиамидов и сложных полиэфирамидов. Подходящие полиамиды включают гомо- и сополиамиды, такие как поли(капролактамы), поли(гексаметиленадипамид), поли(мета-ксилиленадипамид) и
20 т.д. Также могут использоваться разветвленные или гиперразветвленные полиамиды.

Подходящие полиэфирамиды включают полиэфирамиды, полученные из терефталевой кислоты, 1,4-циклогександиметанола, изофталевой кислоты и гексаметилендиамина (предпочтительно, с соотношением примерно 50:50
25 дикислота:диамин и соотношением 50:50 гликоль:диамин), сложный полиэфирамид, полученный из терефталевой кислоты, 1,4-циклогександиметанола, адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, сложные полиэфирамиды, полученные из терефталевой кислоты, 1,4-циклогександиметанола и бис(пара-аминоциклогексил)метана. Могут также использоваться другие известные
30 поглотители, такие как полиэтиленмин.

Предпочтительными АА-снижающими агентами являются полиамидные полимеры, выбранные из группы, содержащей низкомолекулярные частично ароматические полиамиды, имеющие среднечисленную молекулярную массу менее 15000,
35 низкомолекулярные алифатические полиамиды, имеющие среднечисленную молекулярную массу менее 7000, и их комбинации. Отдельные полимеры в указанных предпочтительных интервалах молекулярной массы включают поли(мета-ксилиленадипамид), поли(гексаметиленизофталамид), поли(гексаметиленадипамид-со-изофталамид),
40 поли(гексаметиленадипамид-со-терефталамид) и поли(гексаметиленизофталамид-со-терефталамид), поли(гексаметиленадипамид) и поли(капролактамы).

Другие АА-снижающие агенты включают антраниламиды, такие как 2-аминобензамид или тому подобное, как указано в US 6274212, приведенном здесь в
45 качестве ссылки. Может использоваться любой традиционный АА-снижающий агент.

Кроме того, в расплав могут вводиться некоторые агенты, которые окрашивают полимер. В одном варианте подсинивающий тонер вводят в расплав для того, чтобы
50 снизить показатель b^* получаемого сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта. Такие подсинивающие агенты включают неорганические и органические подсинивающие тонеры. Кроме того, для регулирования a^* -показателя цвета могут также использоваться красные тонеры. Могут использоваться органические тонеры, например, синие и красные органические

тонеры, такие как тонеры, описанные в патентах США №№ 5372864 и 5384377, которые приводятся в качестве ссылки в своей полноте. Органические тонеры могут подаваться как предварительно смешанная композиция. Предварительно смешанная композиция может быть чистой смесью красных и синих соединений, или композиция
5 может быть предварительно растворена или суспендирована в одном из мономерных компонентов сложного полиэфира, например, этиленгликоле.

Альтернативно или в дополнение неорганические синие агенты также могут вводиться в расплав для снижения желтого цвета. Соединения кобальта(II), такие как
10 карбоксилаты кобальта(II), являются одними из наиболее широко используемых тонеров в промышленности для экранирования желтого цвета полимеров. Когда прямая этерификация не используется, карбоксилат кобальта может вводиться в переэтерификационный реактор также для действия в качестве катализатора переэтерификации.

Общее количество вводимых тонерных компонентов зависит, конечно, от присущей
15 основному сложному полиэфире собственной интенсивности желтого цвета и от эффективности тонера. Обычно используют концентрацию объединенных органических тонерных соединений до примерно 15 ч./млн и минимальную концентрацию примерно 0,5 ч./млн. Общее количество подсинивающей добавки
20 обычно находится в интервале от 0,5 до 10 ч./млн.

Тонеры могут вводиться в зону этерификации или зону поликонденсации. Предпочтительно, тонеры вводят в зону этерификации или на ранних стадиях зоны поликонденсации, например, в полимеризационный реактор.

Способ данного изобретения имеет преимущество, состоящее в получении
25 основного сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта, имеющего как высокую ХВ, так и низкое значение оценки b^* . b^* -показатель цвета сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта находится в интервале от -5 до +5 CIELAB-единиц, предпочтительно, от -5 до 4 или от -5 до 3.
30 Данные значения получают способом по изобретению с наличием или без наличия подсинивающих тонеров, вводимых в расплавную фазу или вводимых в продукт. Когда основной сложнополиэфирный полимер имеет низкую величину b^* , подсинивающий тонер либо не требуется, либо требуется небольшая концентрация
35 подсинивающих тонеров для доведения цвета сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта ближе к нейтральному $b^*=0$. В зависимости от природы подсинивающего тонера и других ингредиентов сложнополиэфирной полимерной композиции введение меньшего количества подсинивающего тонера имеет
40 дополнительное преимущество в виде минимизации влияния на L^* -показатель яркости сложнополиэфирного полимера. Хотя тонеры являются необязательными и могут вводиться в расплав, если желательно, при использовании содержащего сурьму катализатора для катализа реакции поликонденсации основной сложнополиэфирный полимер имеет способность оставаться в пределах оценки b^* от -5 до +5 без
45 необходимости введения тонеров.

Соответственно, в другом варианте сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт с высокой ХВ и сложнополиэфирные полимерные композиции изобретения имеют b^* -показатель цвета от -5 до +5 CIELAB-единиц без
50 введения подсинивающих тонеров. В альтернативном варианте сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт с высокой ХВ и сложнополиэфирные полимерные композиции изобретения не только имеют b^* -показатель цвета от -5 до +5 CIELAB-единиц, но также имеют значение яркости L^* 70 CIELAB-единиц или более,

или 74 или более, или 76 или более при наличии и в отсутствие подсинивающих тонеров, или их остатков, или добавок повторного нагревания. В приложениях для бутылей для мягких газированных напитков расплавнофазный продукт может содержать подсинивающие тонеры и добавку для восстановления соединения сурьмы с образованием металлической сурьмы Sb in situ, чтобы способствовать режиму повторного нагревания.

Поскольку могут быть введены красители, если это желательно, также предусматриваются варианты, в которых сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт имеет XB не менее 0,75 дл/г, b^* -показатель цвета от -5 до +5 CIELAB-единиц, значение яркости L^* 70 CIELAB-единиц или более и содержит подсинивающий тонер или его остаток. В другом варианте предусматривается сложнополиэфирная полимерная композиция, содержащая расплавнофазный продукт, полученный из расплавной фазы при XB не менее 0,70 дл/г, подсинивающий тонер или его остаток и/или красный тонер или его остаток и добавку повторного нагревания, где композиция имеет b^* -показатель цвета от -5 до +5 CIELAB-единиц и значение яркости L^* 70 CIELAB-единиц или более, более предпочтительно, 74 CIELAB-единиц или более. В предпочтительном аспекте обоих этих указанных вариантов подсинивающим тонером является органический тонер, а сложнополиэфирная полимерная композиция не содержит соединений кобальта, вводимых в этерификационный реактор. Незначительные количества некоторых соединений кобальта могут присутствовать с дикислотными и/или диольными исходными материалами. Хотя соединения кобальта экранируют желтый цвет некоторых сложнополиэфирных полимеров, они также могут придать серый цвет полимеру при высоких уровнях и/или снизить термостойкость получаемого полимера в ПЭТФ-полимерах, если присутствует недостаточное количество фосфорных соединений для связывания с кобальтом.

Для способов, осуществляемых полностью в расплавной фазе, сложнополиэфирные полимерные расплавнофазные продукты с высокой XB , катализированные содержащими сурьму соединениями, имеют тенденцию быть темней, чем сложнополиэфирные полимеры с высокой XB , катализированные титановым соединением, без введения какой-либо добавки повторного нагревания, тонеров или АА-снижающих добавок. Однако часть сурьмы в степени окисления Sb^{+3} может быть восстановлена до состояния окисления Sb^0 просто при температурах и временах реакции, без вводимых соединений-восстановителей. Металл Sb^0 , присутствующий в полимере, имеет преимущество в том, что он действует также в качестве добавки повторного нагревания, увеличивающей скорость, с которой заготовку бутылки повторно нагревают перед пневмоформованием. Для получения еще большего количества Sb^0 in situ в реакцию поликонденсации может вводиться соединение-восстановитель. Примеры соединений-восстановителей включают фосфорную кислоту, алкил- или арилфосфоновые кислоты и алкил- или арилфосфиты. Восстановленная сурьма часто дает эквивалентное увеличение повторного нагревания с меньшим снижением яркости полимера, чем в случае других вводимых добавок повторного нагревания, таких как черный железоксидный пигмент и углеродная сажа.

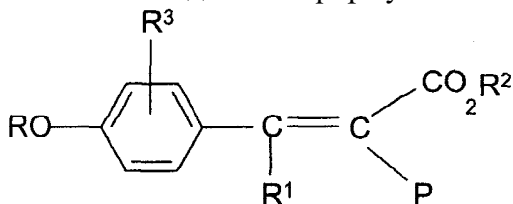
Примеры других добавок повторного нагревания (добавкой повторного нагревания считается соединение, введенное в расплав, в противоположность образованию средства для повторного нагревания на месте), используемых в комбинации с восстановленной сурьмой, образованной на месте, или в качестве

альтернативы восстановленной сурьме, образованной на месте, включают активированный уголь, углеродную сажу, металлическую сурьму, олово, серебро, золото, палладий, платину, черный железооксидный пигмент и т.п., а также красители, абсорбирующие инфракрасные лучи, включая (но не ограничиваясь этим) красители, рассмотренные в патенте США 6197851, который приводится здесь в качестве ссылки.

Железооксидный пигмент, который является, предпочтительно, черным, используют в очень тонкодисперсной форме, например, от примерно 0,01 до примерно 200 мкм, предпочтительно, от примерно 0,1 до примерно 10,0 мкм, и наиболее предпочтительно, от примерно 0,2 до примерно 5,0 мкм. Подходящие формы черного железооксидного пигмента включают (но не ограничиваясь этим) магнетит и маггемит. Может также использоваться красный железооксидный пигмент. Такие оксиды описаны, например, в справочнике Pigment Handbook, Vol. 1, pp. 323-349, copyright 1973, John Wiley & Sons, Inc.

Другие компоненты могут быть введены в композицию настоящего изобретения для улучшения характеристик сложнополиэфирного полимера. Например, могут быть введены кристаллизационные добавки, модификаторы ударной вязкости, поверхностные замасливатели, добавки, облегчающие выемку, антиоксиданты, поглотители ультрафиолетового излучения, металлические стабилизаторы, красители, зародышеобразователи, ацетальдегидсвязывающие соединения, другие добавки, улучшающие режим повторного нагревания, добавки, снижающие липкость бутылей, такие как тальк, и наполнители и т.п.

Композиции настоящего изобретения, необязательно, могут дополнительно содержать одно или несколько соединений, поглощающих ультрафиолетовое излучение. Один пример включает УФ-поглощающие соединения, которые ковалентно связаны с молекулой сложного полиэфира в виде либо сомономера, либо боковой группы, либо концевой группы. Подходящие УФ-поглощающие соединения являются термостойкими при температурах переработки сложного полиэфира, абсорбируют в интервале от примерно 320 нм до примерно 380 нм и с трудом экстрагируются или не экстрагируются из указанного полимера. УФ-поглощающие соединения, предпочтительно, обеспечивают менее примерно 20%, более предпочтительно, менее примерно 10%, пропускания УФ-света, имеющего длину волны 370 нм, через стенку бутылки толщиной 12 мил (305 мкм). Подходящие химически реакционные УФ-поглощающие соединения включают замещенные метинные соединения формулы:



в которой:

R представляет собой водород, алкил, замещенный алкил, арил, замещенный арил, циклоалкил, замещенный циклоалкил или алкенил, или полиоксиалкиленовую цепь, такую как полиоксиэтиленовые или полиоксипропиленовые полимеры, причем каждый необязательно имеет часть оксипропиленовых или оксиэтиленовых звеньев в полимерной цепи в виде блок- или статистического сополимера, причем полиоксиалкиленовая цепь имеет среднечисленную молекулярную массу в интервале от 500 до 10000;

R¹ представляет собой водород или такую группу, как алкил, арил или циклоалкил,

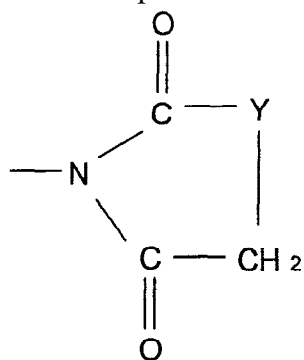
которые все могут быть замещенными;

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

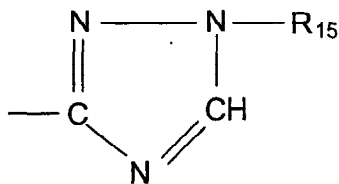
R^3 представляет собой водород или 1-3 заместителя, выбранные из алкила, замещенного алкила, алкокси, замещенного алкокси и галогена; и

R представляет собой циан или такую группу, как карбамил, арил, алкилсульфонил, арилсульфонил, гетероциклическая группа, алканоил или ароил, которые все могут быть замещенными.

Предпочтительными метинными соединениями являются соединения вышеуказанной формулы в которой: R^2 представляет собой водород, алкил, аралкил, циклоалкил, цианалкил, алкоксиалкил, гидроксиалкил или арил; R выбран из водорода; циклоалкила; циклоалкила, замещенного одним или двумя алкилами, алкокси или галогенами; фенила; фенила, замещенного 1-3 заместителями, выбранными из алкила, алкокси, галогена, алканоиламино или циано; линейного или разветвленного низшего алкенила; линейного или разветвленного алкила и такого же алкила, замещенного 1-3 заместителями, выбранными из числа следующих: галоген; циано; сукцинимидо; глутаримидо; фталимидо; фталимидино; 2-пирролидоно; циклогексил; фенил; фенил, замещенный алкилом, алкокси, галогеном, циано или алкилсульфамоилом; винилсульфонил; акриламидо; сульфамил; бензоилсульфонимидо; алкилсульфонамидо; фенилсульфонамидо; алкенилкарбониламино; группы формулы



в которой 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, алканоиламино или циано, пиридил, пиримидинил, бензоксазолил, бензимидазолил, бензотиазолил или группы формул



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

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

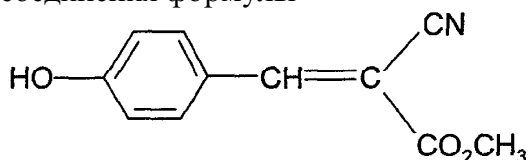
представляет собой $-CO-$, $-COO-$ или $-SO_2-$; и R_{16} выбран из алкила и алкила, замещенного галогеном, фенокси, арилом, циано, циклоалкилом, алкилсульфонилом, алкилтио и алкокси; и когда X представляет собой $-CO-$, R_{16} также может быть

водородом, амина, алкенилом, алкиламино, диалкиламино, ариламино, арилом или фурилом; алкокси; алкокси, замещенного циано или алкокси; фенокси; или фенокси, замещенного 1-3 заместителями, выбранными из алкила, алкокси или галоген-заместителей; и

Р представляет собой циано, 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 вышеуказанных определениях алкил- или двухвалентные алифатические остатки или части различных групп содержат от 1 до 10 углеродных атомов, предпочтительно, 1-6 углеродных атомов, линейную или разветвленную цепь.

Предпочтительные УФ-поглощающие соединения включают соединения, где R и R¹ представляют собой водород, R³ представляет собой водород или алкокси, R² представляет собой алкил или замещенный алкил, и P представляет собой циано. В данном варианте предпочтительным классом замещенного алкила является гидроксизамещенный алкил. Наиболее предпочтительная сложнополиэфирная композиция содержит от примерно 10 до примерно 700 ч./млн реакционного остатка соединения формулы



Указанные соединения, способы их получения и введение в сложные полиэфирные дополнительно рассмотрены в патенте США 4617374, описание которого приводится здесь в качестве ссылки. УФ-поглощающее соединение (соединения) может присутствовать в количестве от примерно 1 до примерно 5000 ч./млн по массе, предпочтительно, от примерно 2 ч./млн до примерно 1500 ч./млн, и более предпочтительно, от примерно 10 до примерно 500 ч./млн по массе. Могут также использоваться димеры УФ-поглощающих соединений. Могут использоваться смеси двух или более УФ-поглощающих соединений. Кроме того, благодаря тому, что УФ-поглощающие соединения могут взаимодействовать с главной цепью полимера или сополимеризоваться в главную цепь полимера, получаемые при этом полимеры показывают улучшенную перерабатываемость, включая сниженную потерю УФ-поглощающих соединений благодаря отслаиванию и/или улетучиванию и т.п.

Сложнополиэфирные композиции настоящего изобретения являются подходящими для получения хлопьев или гранул или ряда формованных изделий. Подходящие способы формования указанных изделий являются известными и включают экструзию, пневмоформование с экструзией, отливку расплава, инъекционное формование, формование расплава, гранулирование без твердого состояния, пневмоформование с вытяжкой ((SBM) (ПФВ)), термоформование и т.п. Также предусматривается сложнополиэфирная полимерная композиция в форме гранулы, бутылочной заготовки, бутылки, полученной пневмоформованием с вытяжкой, чешуйки или стружки, где сложнополиэфирная полимерная композиция в своей конкретной форме имеет b*-показатель цвета от -5 до +5 CIELAB-единиц и L*-показатель яркости не менее 70 CIELAB-единиц, где расплав для получения сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта данной композиции введен в реакцию и имеет состав в соответствии со способом данного изобретения.

Изделия могут быть сформованы из расплавнофазных продуктов любыми традиционными технологиями, известными специалистам в данной области техники. Например, расплавнофазные продукты, необязательно полимеризованные в твердом состоянии, которые кристаллизуются до степени кристаллизации не менее 25%,
 5 транспортируют в машину для экструдирования расплава и инъекционного формования расплава в формы, такие как заготовки, подходящие для пневмоформования с вытяжкой контейнеров для напитков и пищи, или вместо инъекционного формования, просто для экструдирования в другие формы, такие как
 10 листы. Способ получения указанных изделий содержит:

е) сушку гранул, включающую расплавнофазные продукты, имеющие степень кристалличности не менее 25% и ХВ не менее 0,7 дл/г, и содержащие сурьму остатки, необязательно, но предпочтительно, по существу свободные от титансодержащих остатков, в зоне сушки при температуре сушки не ниже 140°C;

15 ф) введение гранул в зону экструзии и образование расплавленной сложнополиэфирной полимерной композиции; и

г) формование листа, стренги, волокна или формованной детали прямо или непрямо из экструдированного расплавленного сложнополиэфирного полимера,
 20 имеющего b^* в интервале от -5 до +5 и L^* не менее 70.

Предпочтительно, указанные гранулы не подвергаются стадии полимеризации в твердом состоянии для увеличения их молекулярной массы. В предпочтительном варианте гранулы, которые получают для введения в экструдер, являются гранулами, не подвергавшимися полимеризации в твердом состоянии, и все еще имеют ХВ,
 25 достаточно высокую, так что физические свойства являются подходящими для изготовления бутылочных заготовок и поддонов.

Сушилки, питающие расплавные экструдеры, необходимы для снижения влагосодержания гранул. Влага в или на гранулах, поданных в расплавную камеру
 30 экструдера, обуславливает потерю ХВ расплавом при температурах плавления при гидролизе сложноэфирных связей с получением в результате изменения характеристик текучести расплава полимера и степени вытяжки заготовки при пневмоформовании в бутылки. Желательно сушить гранулы при высоких температурах для снижения времени пребывания гранул в сушилке и увеличения производительности. Сушка
 35 может проводиться при 140°C или выше, что означает, что температура теплоносителя (такого, как поток газообразного азота или воздуха) составляет 140°C или выше. Использование газообразного азота является предпочтительным, если сушку проводят выше 180°C, во избежание термоокислительной деструкции. Вообще, время пребывания гранул в сушилке при 140°C или выше составляет в среднем от 0,5
 40 часа до 16 часов. Может использоваться любая традиционная сушилка. Гранулы могут контактировать с противотоком нагретого воздуха или инертного газа, такого как азот, с подъемом температуры гранул и удалением летучих веществ изнутри гранул и могут также перемешиваться вращающейся перемешивающей лопастью или
 45 лопаткой. Скорость потока газа-теплоносителя, если он используется, такова, чтобы сбалансировать энергопотребление, время пребывания гранул и, предпочтительно, возможность избежать псевдооживления гранул. Подходящие скорости газового потока находятся в интервале от 0,05 до 100 фут³/мин на каждый фунт/ч гранул,
 50 выгружаемых из сушилки, предпочтительно, от 0,2 до 5 фут³/мин на каждый фунт/ч гранул.

Как только гранулы высушивают, их вводят в зону экструзии с образованием расплавленной сложнополиэфирной полимерной композиции с последующим

экструдированием расплавленного полимера в лист или пленку или формованием литьевой детали, такой как бутылочная заготовка, впрыском расплава в форму. Способы введения высушенных гранул в зону экструзии для экструдирования расплава, инъекционного формования и листовой экструзии являются традиционными и известными специалистам в области изготовления таких контейнеров.

В расплавленном экструдере другие компоненты могут вводиться в экструдер для улучшения характеристик гранул. Указанные компоненты могут вводиться чистыми в объеме гранул сложного полиэфира, или в жидком носителе, или могут вводиться в объеме гранул сложного полиэфира как твердый концентрат сложного полиэфира, содержащий, по меньшей мере, около 0,5 мас.% компонента в сложнополиэфирном полимере, разбавляемый в объеме сложного полиэфира. Типы подходящих компонентов включают кристаллизационные добавки, модификаторы ударной вязкости, поверхностные замасливатели, стабилизаторы, распрессовочные агенты, соединения, антиоксиданты, поглощающие ультрафиолетовое излучение агенты, дезактиваторы металла, красители, зародышеобразователи, соединения, снижающие количество ацетальдегида, добавки, улучшающие характеристики при повторном нагревании, добавки, снижающие липкость бутылей, такие как тальк, и могут быть введены наполнители, и тому подобное. Все указанные добавки и многие другие и их использование являются хорошо известными в технике и не требуют широкого рассмотрения.

Хотя вариант был описан для сушки гранул, не прошедших обработку в твердом состоянии, также предполагается, что гранулы, которые дополнительно были обработаны в твердом состоянии, также сушат при температурах 140°C или выше. Примеры типов формованных изделий, которые могут формоваться из расплавнофазных продуктов и сложнополиэфирной полимерной композиции данного изобретения, включают лист, пленку, упаковку и контейнеры, такие как заготовки, бутылки, сосуды и поддоны, стержни, трубы, крышки, и филаменты и волокна. Бутылки для напитков, выполненные из полиэтилентерефталата, подходящие для хранения воды и газированных напитков, и термостойкая бутылка для напитков, подходящая для хранения напитков, которые заливаются в бутылку горячими, являются примерами типов бутылей, которые получают из кристаллизованных гранул данного изобретения. Примерами поддонов являются поддоны с двойной термостойкостью и другие поддоны из кристаллического ПЭТФ.

Данное изобретение будет далее иллюстрировано дополнительными примерами его вариантов, хотя должно быть понятно, что указанные примеры включены только в целях иллюстрации и не предназначены ограничивать объем данного изобретения.

Примеры

Нижеследующее применимо ко всем примерам и сравнительным примерам. Исходную олигомерную смесь, используемую для поликонденсации во всех примерах, если не указано иное, получают из терефталевой кислоты, этиленгликоля, около 1,5 мол.% смеси примерно 35% цис-/65% транс-1,4-циклогександиметанола и примерно 1,2-1,3 мас.% диэтиленгликоля, образовавшегося в процессе этерификации. Превращение кислотных групп составляет примерно 95% по ЯМР/титрованию концевых карбоксильных групп. M_n олигомерной смеси составляет примерно 766 г/моль, и M_w составляет примерно 1478 г/моль.

Все сложные полиэфиры с высокой ХВ в примерах получают исключительно в расплавленной фазе, т.е. молекулярная масса сложнополиэфирных полимерных

расплавнофазных продуктов, как показывает их ХВ, не увеличивается в твердом состоянии.

Для образцов, катализированных титаном, используют следующую методику испытаний. Для поликонденсации измельченный олигомер (103 г) взвешивают в поллитровой одногорлой круглодонной колбе. Раствор катализатора, вводимый в колбу, представляет собой титантетрабутоксид в н-бутаноле. К колбе присоединяют лопастную мешалку из нержавеющей стали 316L и стеклополимерную головку. После присоединения полимерной головки к боковому отводу и продувочному шлангу проводят две азотные продувки. Полимеризационный реактор работает под управлением автоматической системы SAMILE™, запрограммированной для осуществления следующей программы показателей.

Стадия	Время (мин)	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	2*	30*
12	1	270	0,5*	30
13	500#	270	0,5	30

*-линейное изменение; #-определение крутящего момента
когда температура = 300°C, изменить все значения 270 на 300 (для 285°C, изменить все значения 270 на 285)

Баню с расплавленным Бельмонт-металлом поднимают так, чтобы погрузить колбу, и осуществляют SAMILE-программу. В указанной программе "линейное изменение" определяется как линейное изменение вакуума, температуры или скорости перемешивания в процессе определенной временной стадии. Перемешивающая система автоматически калибруется между стадиями 4 и 5. После окончания стадии 6 уровень вакуума линейно меняется до 140 торр, и затем начинается 2-минутная стадия введения добавки (стадия 8). Отделочная стадия (13) определяется в соответствии с крутящим моментом мешалки. Полимер охлаждают до температуры окружающей среды. Полимеры рубят и измельчают до прохождения 3 мм сита.

Такую же методику, как представлена выше, используют для получения образцов расплавнофазных продуктов, катализированных сурьмой. В эксперименте варьируются уровень содержания сурьмы (Sb), уровень вакуума и температура. Полимеры получают, как описано в предыдущем примере, за исключением того, что раствором катализатора, вводимым в колбу, является триацетат сурьмы в этиленгликоле.

Температура поликонденсации, указанная в таблице 1, используется по всей последовательности, т.е. температура на стадиях форполимеризации и температура на отделочной стадии являются одинаковыми. Заданная ХВ составляет $0,80 \pm 0,05$ дл/г (в соответствии с расчетной ХВ примерно 0,84 дл/г). Заданный крутящий момент мешалки идентифицируется для каждой температуры отделочной зоны и каждого полимеризационного устройства. Когда молекулярная масса и соответствующая ХВ расплава увеличивается, вязкость расплава также увеличивается, что согласуется с

крутящим моментом, необходимым для приведения во вращение мешалки. Каждый прогон заканчивается, когда заданный крутящий момент на мешалке достигает трех.

Сравнительные примеры с титановыми катализаторами указаны буквой С, следующей после номера образца. Результаты, представленные в таблице 1, показывают влияние содержащих сурьму и титансодержащих катализаторов, соответственно, на b^* - и L^* -показатель цвета.

Представленные значения характеристической вязкости являются предельным значением удельной вязкости полимера при бесконечном разбавлении.

Характеристическую вязкость определяют по следующему уравнению:

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

где

η_{int} представляет собой характеристическую вязкость;

η_r представляет собой относительную вязкость = t_s/t_0

η_{sp} представляет собой удельную вязкость = $\eta_r - 1$

Калибрование прибора включает двойное испытание сравнительного эталонного материала и затем применение соответствующих математических уравнений с получением "допустимых" значений ХВ.

Калибровочный коэффициент = допустимая ХВ эталонного материала/среднее значение двойных определений

Приведенная ХВ = расчетная ХВ × калибровочный коэффициент

Характеристическая вязкость (ХВ, или η_{int}) может быть определена с использованием уравнения Бильмейера следующим образом:

$$\eta_{\text{int}} = 0,5[e^{0,5 \times \text{приведенная ХВ}} - 1] + (0,75 \times \text{приведенная ХВ})$$

Все результаты определения цвета в данном примере относятся к цвету основного сложнополиэфирного полимера, т.е. синих или красных тонеров и стабилизаторов, добавок повторного нагревания, ацетальдегидсвязывающих агентов или восстановителей соединений сурьмы до металлической сурьмы без введения в расплавную фазу. Однако для каждого из указанных примеров, где используются содержащие сурьму катализаторы, часть Sb^0 -металла образуется *in situ* только за счет влияния температуры и времени процесса.

Измерения L^* -, a^* - и b^* -показателей цвета проводят в соответствии с методикой, описанной выше, при измельчении полимера в порошок в соответствии с описанным дополнительно выше способом. Кристалличность придается каждому полимеру при охлаждении полимера из расплавной фазы в процессе затвердевания. Часть полимеров анализируют на их степень кристалличности. Предполагается, что каждый из полимеров имеет степень кристалличности около или выше 25%. Аналитическим методом, используемым для определения степени кристалличности, является метод ДСК, дополнительно описанный выше. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1										
№ приме-ра	Заданный (фактический) уровень Ti (ч./млн)	Заданный (фактический) уровень Sb (ч./млн)	Темпера-тура (°C)	Вакуум (Торр)	Заданный крутящий момент (кг·см)	Время до ХВ (мин)	ХВ (дл/г)	L^* порош-ка	b^* порош-ка	Степень криста-личности (%)
1С	5 (5,3)		270	2	6,6	223,2	0,781	81,13	10,58	34,3
2С	5 (4,9)		270	0,2	6,1	123,6	0,795	78,59	8,65	
3		400 (393)	270	0,2	6,6	105,4	0,833	73,27	3,76	
4		250 (242)	285	1,1	5,46	105,1	0,8	75,46	4,43	
5		250 (247)	285	1,1	5,46	84,6	0,812	78,74	3,99	39,3

	6		250 (246)	285	1,1	5,46	82,9	0,766	77,40	5,62	
	7		250 (246)	285	1,1	6,05	81,5	0,768	75,29	4,90	
	8		250 (250)	285	1,1	6,05	75,0	0,773	82,05	6,10	
	9		250 (243)	285	1,1	6,05	60,0	0,728	78,25	4,84	42
5	10		100 (102)	290	2	4,9	146,8	0,793	80,34	8,55	
	11C	5 (5)		300	2	4,857	54,8	0,83	81,73	13,04	33,5
	12C	5 (5,1)		300	0,2	5,05	30,1	0,805	82,32	10,55	
	13		400 (379)	300	2	5,05	46,4	0,812	70,23	3,11	37,2
	14		400 (380)	300	0,2	4,857	20,3	0,768	73,81	8,83	
10	15C	15 (14,9)		270	2	6,1	159,0	0,803	81,40	12,48	
	16C	15 (15)		270	0,2	6,6	51,4	0,766	79,49	10,44	
	17C	10 (9,7)		285	1,1	5,46	45,4	0,796	81,85	11,18	
	18C	10 (10)		285	1,1	6,05	43,4	0,792	78,23	10,81	30,4
	19C	15 (15)		300	2	5,05	16,2	0,771	78,61	14,00	
	20C	15 (14,8)		300	0,2	4,857	9,5	0,791	82,34	14,15	

15

b*-показатель цвета образцов, катализированных низкими концентрациями титана (т.е. 5 ч./млн) при низкой реакционной температуре 270°C, является неподходящим, на что указывают его высокие значения выше 8,5. См. примеры 1С и 2С. Время пребывания для получения ХВ примерно 0,78 или 0,79 сокращается наполовину с 223 до 123 минут при снижении давления (увеличение вакуума) с 2 Торр до 0,2 Торр.

Время пребывания образцов, катализированных сурьмой, является меньшим, чем в примерах 1С и 2С при эквивалентных уровнях вакуума и одинаковой ХВ при использовании соответствующего количества содержащего сурьму катализатора,

более высокой реакционной температуры или комбинации подходящих уровней содержащего сурьму катализатора и температур реакции. См. примеры 3-10. Не только реакция проходит быстрее до заданной ХВ в образцах, катализированных сурьмой, но и b*-показатель цвета основного полимера является лучшим в каждом образце, катализированном сурьмой, по сравнению с образцами 1С и 2С при эквивалентных уровнях вакуума и одинаковой ХВ. Можно также видеть, что в образцах, катализированных сурьмой, значение b* примерно 6 или менее может поддерживаться в широком технологическом интервале, а также в большом ряду различных комбинаций вакуума, концентрации катализатора и реакционных температур.

35

Попытка снизить время пребывания образцов, катализированных титаном, увеличением реакционной температуры, концентрации катализатора или снижением давления, или комбинацией указанных параметров является успешной, как видно из сравнительных примеров 11С-12С и 15С-20С. Однако увеличение концентрации катализатора и/или реакционной температуры дает дополнительное пожелтение основного сложнополиэфирного полимера, как видно по увеличению значений b* во многих случаях, или, в лучшем случае, не дает никакого улучшения b*-показателя цвета до значения меньше 6. Результаты показывают, что падение уровня содержания титана до 5 ч./млн при более высоких температурах, предназначенное для снижения времени реакции, дает сложнополиэфирный полимер, имеющий неприемлемо высокое значение b* (см. 11С-12С).

45

Результаты, представленные в таблице 1, показывают, что сложнополиэфирные полимеры, катализированные сурьмой, могут быть получены с низким значением b*-показателя цвета основного сложнополиэфирного полимера по сравнению с образцами, катализированными титаном, при одинаковой характеристической вязкости. Кроме того, при соблюдении условия использования низкого содержания титана и низкой температуры для образцов, катализированных титаном, время

50

пребывания для получения образцов, катализированных сурьмой, является значительно более коротким, потому что в реакции, катализированной сурьмой, существует широкий ряд концентраций содержащего сурьму катализатора и более высокие реакционные температуры, которые могут использоваться без значительного увеличения b^* -показателя цвета за пределы b .

Пример 2

В данной серии примеров в процессе расплавнофазного синтеза вводят фосфорные стабилизаторы. Типом вводимого стабилизатора во всех случаях является олигомерный фосфатный сложный триэфир. Количество варьируется, как показано в таблице 2. Самое низкое соотношение фосфор:металл (P:M Z) равно нулю.

В указанных образцах добавки повторного нагревания восстановители и тонеры не вводят в расплав. Каждый из образцов показывает влияние (P:M Z), уровня катализатора и температуры на b^* и L^* сложнополиэфирных полимерных расплавнофазных продуктов с высокой ХВ.

В разработанном эксперименте варьируют уровень сурьмы (Sb), реакционную температуру и/или мольное соотношение фосфор:Sb. Загрузка олигомера, оборудование и раствор содержащего сурьму катализатора являются такими же, как описано в примере 1. Уровень вакуума в отделочной реакционной зоне устанавливают равным 0,8 торр во всех экспериментах, где используют Sb-соединения в качестве катализатора. Фосфорный раствор вводят на стадии 5 до инициирования поликонденсации на стадии 7 и после завершения реакций этерификации. Вакуум подводят на последующих стадиях, как установлено в следующей таблице.

Стадия	Время (мин)	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	2	270	140	300
6	10	270	51*	300
7	5	270	51	300
8	1	270	4,5*	300
9	20	270	4,5	300
10	2	270	0,8*	30*
13	500#	270	0,8	30

* - линейное изменение; # - определение крутящего момента
когда температура = 300°C, изменить все значения 270 на 300 (для 285°C, изменить все значения 270 на 285)

Образцы, катализированные титаном, получают с использованием такой же методики, как для образцов, катализированных сурьмой, с варьированием уровней титана, реакционных температура и мольных соотношений уровней фосфора и титана. Загрузка олигомера, оборудование и раствор содержащего сурьму катализатора являются такими же, как описано в примере 1. Вакуум в отделочной реакционной зоне устанавливают равным 0,2 торр. Использование низкого, насколько это возможно, вакуума дает наименьшее время до ХВ, что позволяет лучше отнестись к влиянию более высоких мольных соотношений P:Ti, чем было бы возможно в ином случае. Фосфорный раствор для образцов, катализированных титаном, в примере вводят на стадии 8 между первой и второй зонами форполимеризации в процессе поликонденсации. Вакуум подводят на последующих стадиях, как установлено в следующей таблице.

Стадия	Время (мин)	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; # - определение крутящего момента
когда температура = 300°C, изменить все значения 270 на 300 (для 285°C, изменить все значения 270 на 285)

Образцы сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта испытывают на L* и b* при различных реакционных температурах, уровнях катализатора и/или уровнях вакуума. Заданная ХВ для каждого эксперимента составляет 0,8 дл/г в случае Ti, измеренные значения ХВ находятся в пределах $\pm 0,05$ дл/г от заданного значения, за исключение одного при 285°C и двух при 300°C (X28951-168, 169, 187). В случае Sb измеренные значения ХВ находятся в пределах $\pm 0,05$ дл/г от заданного значения, за исключение одного при 270°C. В таблице 2 представлены реакционные температуры, уровни катализатора, уровни вакуума, уровни фосфора и L*- и b*-показатель цвета.

Таблица 2										
№ примера	Температура (°C)	Соотношение Р:М	Ti (ч./млн)	Sb (ч./млн)	P (ч./млн)	Время до ХВ (мин)	ХВ (дл/г)	L* порошка	b* порошка	Степень кристалличности (%)
21C	270	0	10,0		1,90	59,55	0,749	82,80	9,70	37,8
22	270	0		133	3	182,88	0,762	80,46	8,12	
23	270	0		398	1	75,33	0,726	79,08	3,41	
24C	270	0	20,0		1,25	49,50	0,751	81,45	10,66	
25C	270	0,8	18,6		7,90	95,07	0,784	82,10	8,42	
26	270	0,5		264	35	92,40	0,754	82,01	5,52	40,8
27C	270	1,6	9,5		9,00	302,82	0,769	82,76	8,64	38,7
28C	270	1,6	19,0		18,00	268,50	0,750	79,81	8,22	
29	270	1		130	29	158,84	0,761	84,79	6,81	
30	270	1		378	102	120,73	0,765	79,09	4,29	
31C	285	0	15,0		1,45	22,08	0,785	79,37	10,71	
32	285	0		267	3	47,65	0,778	76,16	5,23	48,6
33C	285	0,8	10,0		5,50	41,17	0,782	79,98	8,82	38,8
34C	285	0,8	10,0		5,50	43,50	0,808	81,88	10,07	38,7
35C	285	0,8	15,1		7,35	39,10	0,780	82,76	10,83	
36C	285	0,8	14,8		7,60	33,38	0,753	83,68	10,84	
37C	285	0,8	14,7		7,20	38,45	0,788	81,33	9,93	
38C	285	0,8	14,6		7,15	41,90	0,786	82,15	9,39	
39C	285	0,8	14,7		7,20	30,57	0,760	81,54	9,03	
40C	285	0,8	14,7		7,55	35,62	0,779	81,36	9,20	
41C	285	0,8	20,0		9,50	29,95	0,731	80,43	9,73	
42	285	0,5		133	17	102,30	0,785	80,73	6,02	
43	285	0,5		128	22	87,24	0,78	83,78	7,72	
44	285	0,5		259	33	44,25	0,773	78,74	3,41	
45	285	0,5		263	32	48,98	0,769	77,74	3,77	

	46	285	0,5		267	31	42,77	0,759	79,00	4,63	42,8
	47	285	0,5		260	32	49,75	0,771	79,73	4,37	
	48	285	0,5		264	34	52,22	0,782	76,33	2,99	40,3
	49	285	0,5		262	34	40,97	0,746	81,79	5,23	
5	50	285	0,5		380	50	42,00	0,806	74,13	3,81	
	51	285	1		261	63	49,35	0,787	76,2	3,25	26,3
	52C	300	0	10,0		1,40	13,95	0,800	82,25	11,82	34,9
	53C	300	0	20,0		1,60	13,72	0,844	80,23	13,92	
	54	300	0		135	2	44,93	0,755	81,97	9,60	
10	55	300	0		388	3	10,62	0,771	77,41	3,16	
	56C	300	0,8	14,9		7,50	13,00	0,732	80,19	11,60	
	57	300	0,5		262	33	16,78	0,805	77,70	3,43	39,3
	58	300	1		131	31	36,73	0,788	83,32	6,09	
	59	300	1		371	90	9,65	0,754	73,62	2,78	
	60C	300	1,6	20,0		19,00	23,08	0,737	83,68	11,49	
15	61C	300	1,6	10,0		8,00	32,95	0,778	83,07	11,59	
	62C	300	1,6	10,0		9,00	33,35	0,781	86,69	10,91	36,4
	63C	285	1,6	15,0		15,50	90,50	0,853	80,69	10,11	

Пример 3

20 В данном примере определяют уровень красителя, который необходимо ввести в полностью рецептурированную сложнополиэфирную композицию, катализированную титаном и сурьмой, для получения одинаковых уровней b^* -показателя цвета, влияния на L^* -показатель цвета при введении красящих тонеров и времени реакции с достижением одинаковых уровней ХВ.

25 В данном примере фосфорные термостабилизаторы вводят в сложнополиэфирные полимеры, катализированные низкими уровнями титана (5 ч./млн) при относительно низких температурах (270°C). При завершении полимеризационного прогона при крутящем моменте, эквивалентном приблизительно ХВ 0,80, время реакции составляет 30 примерно 155 минут. Мольное соотношение Р:Ti составляет не менее 1. После 155 минут полимеризационного времени вакуум отключают, вводят фосфорное соединение, и вакуум возобновляют для улучшенного смешения.

35 В данном примере фосфорным соединением является либо фосфорная кислота, либо олигомерный фосфатный сложный триэфир. Чтобы избежать возможной потери ХВ, используют концентрированную форму фосфорного соединения. При использовании концентрированной формы фосфорного соединения количество присутствующего растворителя, который может гидролизовать или гликолизовать 40 полимер, снижается. Фосфорную кислоту вводят в виде 85 мас.% раствора в воде. Наименьшее количество фосфорной кислоты, которое может воспроизведено 45 вводиться по объему шприцем в полимер, составляет 0,02 мл, что соответствует заданному значению примерно 80 ч./млн Р в полимере. Олигомерные фосфатные сложные триэфиры вводят непосредственно как 9 мас.%/мас. фосфорный раствор. Наименьшее количество олигомерных фосфатных сложных триэфиров, которое 50 может воспроизведено вводиться по объему шприцем в полимер, составляет 0,02 мл, что соответствует заданному значению примерно 20 ч./млн Р в полимере.

В следующей таблице представлены условия получения полимеров, катализированных титаном, с использованием 5 ч./млн Ti и с использованием 50 олигомерной смеси исходных материалов и количеств, описанных, как в примере 1, за исключением того, что олигомерная смесь содержит примерно 1,5 ДЭГ, и степень превращения, с некоторым разбросом среди загрузок, находится в интервале от примерно 90% до 95%. Фосфорные соединения вводят на стадии 12. Два

полимеризационных прогона выполняют в следующем порядке: один с введением фосфорной кислоты, и один с введением олигомерных фосфатных сложных триэфиров.

Стадия	Время (мин)	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; # - определение крутящего момента
когда температура = 300°C, изменить все значения 270 на 300 (для 285°C, изменить все значения 270 на 285)

Типичными условиями полимеризации, катализированной соединениями сурьмы, являются температура примерно 285°C и примерно 250 ч./млн Sb в полимере. При завершении полимеризационного прогона при крутящем моменте, эквивалентном приблизительно ХВ 0,80, время реакции составляет примерно 58 минут. Следующую таблицу используют для прогонов, катализированных сурьмой в количестве примерно 250 ч./млн с использованием такой же олигомерной смеси, как в примере 1, за исключением того, что олигомерная смесь содержит примерно 1,5 ДЭГ, и степень превращения, с некоторым разбросом среди загрузок, находится в интервале от примерно 90% до 95%. Фосфорное соединение (соединения) вводят на стадии 12. Два полимеризационных прогона выполняют в следующем порядке: один с введением фосфорной кислоты, и один с введением олигомерных фосфатных сложных триэфиров.

Стадия	Время (мин)	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; # - определение крутящего момента
когда температура = 300°C, изменить все значения 270 на 300 (для 285°C, изменить все значения 270 на 285)

В таблице 3 представлены результаты аналитических испытаний, сравнивающих полимеры, катализированные титаном и сурьмой, стабилизированные фосфорной кислотой. Синие и красные органические тонеры вводят в заданный диск с заданным b*-показателем цвета 2 CIELAB-единицы. Небольшое количество (0,0005 г)

черного оксида железа (от Ferro) вводят для увеличения скорости повторного нагревания Ti-катализированного полимера для согласования со скоростью повторного нагревания Sb-катализированного полимера.

5

Катализатор	Красный тонер (ч./млн)	Синий тонер (ч./млн)	P (ч./млн)	XВ (дл/лг)	L* (3 диска)	a* (3 диска)	b* (3 диска)	RHI (Ср. 9921W)	L*-показатель цвета (порошок)	a*-показатель цвета (порошок)	b*-показатель цвета (порошок)	Степень кристалличности (%)
Ti	7,6	15,2	81	0,809	75,47	-0,99	1,80	0,99	74,86	-1,35	-2,84	38,1
Sb	6,29	12,68	87	0,848	73,81	0,69	2,97	0,987	74,3	-0,41	-2,9	34,7

10

В таблице 4 представлены результаты аналитических испытаний, сравнивающих полимеры, катализированные титаном и сурьмой, стабилизированные олигомерным фосфатным сложным триэфиром. Синие и красные органические тонеры вводят в заданный диск с заданным b*-показателем цвета 2 CIELAB-единицы. Скорости повторного нагревания Ti-катализированного полимера согласуются со скоростями повторного нагревания Sb-катализированного полимера с погрешностью опыта, поэтому черный оксид железа не вводится.

15

Катализатор	Красный тонер (ч./млн)	Синий тонер (ч./млн)	P (ч./млн)	XВ (дл/лг)	L* (3 диска)	a* (3 диска)	b* (3 диска)	RHI (Ср. 9921W)	L*-показатель цвета (порошок)	a*-показатель цвета (порошок)	b*-показатель цвета (порошок)	Степень 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

20

Когда получают аналогичные значения b*-показателя цвета (± 2) диска и повторного нагревания с тонерами и добавками повторного нагревания (когда необходимо), в Sb-катализированный полимер для обеспечения аналогичного b*-показателя цвета вводят меньше тонера. Однако полимер, катализированный с помощью 250 ч./млн Sb при 285°C, имеет заметное преимущество намного более короткого времени по сравнению с полимером, катализированным с помощью 5 ч./млн Ti при 270°C, для достижения одинаковой XВ при сохранении, по меньшей мере, сравнимой яркости и желтизны.

25

Пример 4

30

В примере 3 время пребывания в отделочной зоне для варианта с низким содержанием Ti и низкой температурой является в 2,7 раза большим, чем для варианта с 250 ч./млн Sb и температурой 285°C. Для сравнения цвета между двумя каталитическими системами, когда время пребывания в отделочной зоне является более сходным, уровень титана в данном примере увеличивают до 10 ч./млн, и температуру поддерживают при 270°C. Следующая таблица используется для указанных прогонов.

35

Стадия	Время (мин)	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; # - определение крутящего момента
когда температура = 300°C, изменить все значения 270 на 300 (для 285°C, изменить все значения 270 на 285)

50

В указанных условиях время пребывания в отделочной зоне прогонов с

Ti-катализатором составляет около 66 минут. Наименьшее количество олигомерных фосфатных сложных триэфиров, которое может воспроизводимо вводиться по объему шприцем в полимер, составляет 0,02 мл, что соответствует заданному значению примерно 20 ч./млн Р в полимере.

В следующей таблице 5 прогон с Sb-катализатором является таким же, как показано ранее в примере 3, с использованием олигомерных фосфатных сложных триэфиров в качестве источника фосфора (таблица 4). Скорости повторного нагревания Ti-катализированного полимера согласуются со скоростями повторного нагревания Sb-катализированного полимера с погрешностью опыта, поэтому черный оксид железа не вводят. Красные и синие тонеры вводят при уровнях, достаточных для заданных одинаковых b*-показателей цветов. В таблице 5 приводятся результаты определения a*-, b*- и L*-показателей цвета.

Катализатор	Красный тонер (ч./млн)	Синий тонер (ч./млн)	P (ч./млн)	XВ (дл/г)	L* (3 диска)	a* (3 диска)	b* (3 диска)	RHI (Ср. 9921W)	L*-показатель цвета (порошок)	a*-показатель цвета (порошок)	b*-показатель цвета (порошок)	Степень кристалличности (%)
Ti	9,06	18,13	12	0,816	73,80	0,06	1,84	0,993	74,76	-0,58	-4,8	37,2
Sb	6,69	13,38	18	0,881	77,27	1,19	2,54	0,967	75,91	0,12	-2,62	38,5

Результаты показывают, что в Sb-катализированный полимер должно вводиться меньше тонеров для получения b*-показателя цвета, аналогичного цвету катализированного титаном полимера, когда последний получают за одинаковое время реакции. L*-показатель яркости Sb-катализированного полимера выше L*-показателя яркости катализированного титаном полимера.

Пример 5

Для того, чтобы дополнительно сравнить цвет между двумя каталитическими системами, когда время пребывания в отделочной зоне является более близким, в данном случае уровень титана сохраняется при 5 ч./млн, тогда как реакционная температура увеличивается до 289°C. Используется следующая таблица.

Стадия	Время (мин)	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; # - определение крутящего момента
когда температура = 300°C, изменить все значения 270 на 300 (для 285°C, изменить все значения 270 на 285)

В указанных условиях время пребывания в отделочной зоне прогонов с Ti-катализатором составляет около 48 минут. Наименьшее количество олигомерных фосфатных сложных триэфиров, которое может воспроизводимо вводиться по объему шприцем в полимер, составляет 0,02 мл, что соответствует заданному примерно 20 ч./млн Р в полимере.

В следующей таблице прогон с Sb-катализатором является таким же, как показано ранее в примере 3, таблица 4. Скорости повторного нагревания Ti-катализированного полимера согласуются со скоростями повторного нагревания Sb-катализированного

полимера с погрешностью опыта, поэтому черный оксид железа не вводится. Красные и синие тонеры вводят при уровнях, достаточных для заданных одинаковых b^* -показателей цветов. Вследствие трудностей, встречающихся в попытке достижения одинакового b^* , непостоянства условий испытания или в случае одного прогона, в котором вводили большое количество фосфора, приводятся результаты каждого прогона с титановым катализатором. В таблице 6 приводятся результаты определения a^* -, b^* - и L^* -показателей цвета.

Таблица 6

Катализатор	Красный тонер (ч./млн)	Синий тонер (ч./млн)	P (ч./млн)	XВ (дл/г)	L^* (3 диска)	a^* (3 диска)	b^* (3 диска)	RH1 (Ср. 9921W)	L^* -показатель цвета (порошок)	a^* -показатель цвета (порошок)	b^* -показатель цвета (порошок)	Степень кристалличности (%)
Ti	7,69	15,39	13	0,898	73,80	-0,24	4,19	0,997	73,3	-0,87	-2,41	34,1
Ti	7,69	15,39	13	0,898	74,64	-1,18	2,36	0,993	73,69	-1,37	-3	34,7
Ti	7,69	15,39	25	0,866	75,01	-2,14	1,02	0,996	74,29	-1,91	-2,96	34,1
Sb	6,69	13,35	18	0,881	77,27	1,19	2,54	0,967	75,91	0,12	-2,62	38,5

Результаты показывают, что меньше тонера вводится в полимер, катализированный сурьмой, для получения b^* -показателя цвета, аналогичного цвету катализированного титаном полимера, полученного за сравнительно короткое время реакции. L^* Sb-катализированного полимера показывает также большую яркость, чем L^* любого из катализированных титаном полимеров.

Формула изобретения

1. Расплавнофазный способ получения расплавнофазного сложнополиэфирного полимерного продукта, содержащего не менее 100 ч./млн сурьмы по отношению к массе продукта, включающий: введение содержащего сурьму катализатора в расплавную фазу; поликонденсацию расплава, содержащего указанный катализатор в зоне поликонденсации; и до того, как XВ расплава достигнет значения 0,45 дл/г, непрерывную поликонденсацию расплава в зоне поликонденсации либо при температуре в интервале 265-305°C, либо при давлении ниже атмосферного, либо при комбинации этих условий, в каждом случае до тех пор, пока XВ расплава не достигнет значения не менее 0,75 дл/г; где сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт имеет b^* - показатель цвета в интервале от -5 до +5 и показатель L^* не менее 70.

2. Способ по п.1, в котором указанный сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт содержит:

(а) карбоновокислотный компонент, содержащий не менее 60 мол.% остатков терефталевой кислоты, производных терефталевой кислоты, нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты, производных нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты или их смесей, и

(б) гидроксильный компонент, содержащий не менее 60 мол.% остатков этиленгликоля,

в расчете на 100 мол.% остатков карбоновокислотного компонента и 100 мол.% остатков гидроксильного компонента в сложнополиэфирном полимерном расплавнофазном продукте.

3. Способ по п.2, в котором сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт содержит:

(а) карбоновокислотный компонент, содержащий не менее 60 мол.% остатков терефталевой кислоты или производных терефталевой кислоты,

в расчете на 100 мол.% остатков карбоновокислотного компонента в продукте.

4. Способ по п.3, в котором сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт содержит:

(а) карбоновокислотный компонент, содержащий не менее 92 мол.% остатков терефталевой кислоты или производных терефталевой кислоты, и

(b) гидроксильный компонент, содержащий не менее 92 мол.% остатков этиленгликоля,

в расчете на 100 мол.% остатков карбоновокислотного компонента и 100 мол.% остатков гидроксильного компонента в сложнополиэфирном полимерном расплавнофазном продукте.

5. Способ по п.1, в котором реакцию поликонденсации в зоне поликонденсации проводят в отсутствие активных катализаторов, содержащих титан.

6. Способ по п.5, в котором расплавнофазный способ осуществляют в отсутствие добавленных каталитических соединений, содержащих титан.

7. Способ по п.6, в котором расплавнофазный продукт содержит 180-500 ч./млн сурьмы.

8. Способ по п.1, в котором указанную реакцию поликонденсации проводят в течение менее 100 мин в отделочной зоне.

9. Способ по п.8, в котором указанную реакцию поликонденсации проводят в течение 80 мин или менее в отделочной зоне.

10. Способ по п.1, включающий введение фосфорсодержащего соединения в начале реакции поликонденсации, либо в ходе реакции поликонденсации, либо после реакции поликонденсации.

11. Способ по п.10, в котором фосфорсодержащее соединение вводят в мольном соотношении P:Sb не менее 0,025:1.

12. Способ по п.1, включающий введение подсинивающих тонеров в расплавную фазу.

13. Способ по п.1, в котором L^* - показатель цвета расплавнофазного продукта составляет не менее 74, а b^* - показатель цвета находится в интервале от -5 до +4.

14. Способ по п.1, в котором указанную реакцию поликонденсации в зоне поликонденсации проводят при температуре 280°C или выше.

15. Способ по п.14, в котором продукт имеет L^* - показатель не менее 76 и b^* - показатель цвета - в интервале от -5 до +4.

16. Сложнополиэфирная полимерная композиция, содержащая расплавнофазный продукт, полученный в расплавной фазе при ХВ не менее 0,75 дл/г, подсинивающий тонер или его остаток и/или красный тонер или его остаток и добавку для повторного нагревания, в которой композиция имеет b^* - показатель цвета в интервале от -5 до +5 и значение L^* - показателя яркости 70 или более.

17. Композиция по п.16, в которой L^* составляет не менее 74.

18. Композиция по п.16, в которой b^* составляет +4 или менее.

19. Композиция по п.16, в которой добавкой повторного нагревания являются частицы сажи.

20. Способ получения сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта, включающий:

а) этерификацию или переэтерификацию диола и дикарбоновокислотного компонента, содержащего дикарбоновые кислоты, производные дикарбоновых кислот и их смеси, с получением олигомерной смеси;

б) поликонденсацию олигомерной смеси в зоне поликонденсации с получением расплава сложнополиэфирного полимера, имеющего ХВ не менее 0,75 дл/г; и

в) до того, как ХВ расплава сложнополиэфирного полимера достигает 0,45 дл/г, введение содержащего сурьму катализатора в олигомерную смесь, или в полимерный расплав, или в то и другое; и

г) введение стабилизатора содержащего сурьму катализатора в расплав в начале

реакции поликонденсации, либо в ходе реакции поликонденсации, либо после реакции поликонденсации;

где сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт имеет b^* - показатель цвета от -5 до +5 и показатель L^* не менее 70.

5 21. Способ по п.20, содержащий проведение указанной реакции поликонденсации в зоне поликонденсации при температуре в интервале от 270 до 300°C посредством реакции поликонденсации, начинающейся не позднее, чем в момент, когда ХВ расплава достигнет 0,45 дл/г, и продолжающейся, по меньшей мере, до тех пор, пока
10 ХВ расплава не достигнет 0,75 дл/г.

22. Способ по п.20, в котором время реакции для достижения ХВ примерно 0,70 дл/г, начиная от ХВ расплава примерно 0,3 дл/г, составляет 100 мин или менее.

15 23. Способ по п.20, включающий введение в расплав стабилизатора содержащего сурьму катализатора в начале реакции поликонденсации, либо в ходе реакции поликонденсации, либо после реакции поликонденсации.

24. Способ по п.23, включающий введение фосфорсодержащего соединения в качестве стабилизатора катализатора при мольном соотношении P:Sb не менее 0,025:1.

20 25. Способ по п.20, дополнительно содержащий введение в расплав соединения, которое восстанавливает сурьму до нулевого состояния окисления.

26. Способ по п.20, включающий введение подсинивающего тонера.

27. Способ по п.20, в котором сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт содержит:

25 (а) карбоновокислотный компонент, содержащий не менее 92 мол.% остатков терефталевой кислоты или производных терефталевой кислоты, и

(б) гидроксильный компонент, содержащий не менее 92 мол.% остатков этиленгликоля,

30 в расчете на 100 мол.% остатков карбоновокислотного компонента и 100 мол.% остатков гидроксильного компонента в сложнополиэфирном полимерном расплавнофазном продукте.

35 28. Способ получения сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта, содержащего органический подсинивающий тонер, включающий введение, по меньшей мере, одного каталитического соединения, в состав которого входит содержащий сурьму катализатор, в расплав и полимеризацию расплава в присутствии указанного содержащего сурьму катализатора с получением расплавнофазного сложнополиэфирного полимера, имеющего ХВ не менее 0,75 дл/г, b^* - показатель цвета от -5 до +5 и L^* - показатель яркости не менее 70.

40 29. Способ по п.28, в котором продукт дополнительно содержит добавку для повторного нагревания.

30. Способ по п.29, в котором добавка для повторного нагревания, в комбинации с сурьмой, восстанавливается *in situ* в расплаве до нулевой степени окисления.

45 31. Способ по п.28, в котором продукт содержит более 4 ч./млн добавки для повторного нагревания.

32. Способ по п.28, в котором количество введенного подсинивающего агента составляет 4 ч./млн или более.

50 33. Способ по п.28, в котором время реакции от ХВ примерно 0,45 до примерно 0,7 составляет примерно 100 мин или менее.

34. Способ по п.28, в котором время реакции поликонденсации в отделочной зоне составляет примерно 100 мин или менее.

35. Сложнополиэфирная полимерная композиция, содержащая остатки сурьмы и по

существу не содержащая остатков титана, содержащая сложнополиэфирный полимер, имеющий b^* - показатель цвета от -5 до +5, показатель L^* не менее 70 CIELAB-единиц и ХВ не менее 0,75 дл/г, полученная без обработки полимера для увеличения его молекулярной массы полимеризацией в твердом состоянии.

36. Композиция по п.35, в которой композиция дополнительно содержит не менее 4 ч./млн добавки для повторного нагревания.

37. Композиция по п.35, дополнительно содержащая подсинивающий тонер.

38. Способ получения сложнополиэфирного полимера, включающий поликонденсацию расплава в присутствии содержащего сурьму катализатора с получением расплавнофазного продукта, имеющего показатель L^* не менее 70, в котором время реакции в расплаве от ХВ 0,45 дл/г до ХВ в интервале от 0,75 дл/г до 0,90 дл/г составляет 100 мин или менее.

39. Способ по п.38, в котором давление, применяемое в указанном интервале, составляет примерно 2 мм рт.ст. или менее.

40. Способ по п.38, в котором расплавнофазный продукт, полученный указанным способом, имеет показатель b^* в интервале от -5 до +5.

41. Способ по п.38, в котором сложнополиэфирный полимер имеет ХВ не менее 0,75 дл/г.

42. Способ по п.38, в котором время реакции в расплаве от ХВ примерно 0,3 дл/г до ХВ в интервале от 0,70 дл/г до 0,90 дл/г составляет 100 мин или менее.

43. Способ по п.38, в котором время составляет 80 мин или менее.

44. Сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт, имеющий степень кристалличности не менее 25% и ХВ не менее 0,75 дл/г без полимеризации полимера в твердом состоянии, причем указанный продукт содержит остатки сурьмы и имеет b^* - показатель цвета от -5 до +5 и показатель L^* не менее 70.

45. Продукт по п.44, в котором полимер по существу не содержит остатков титана.

46. Продукт по п.44, в котором значение L^* составляет не менее 74.

47. Продукт по п.44, в котором степень кристалличности составляет не менее 30%.

48. Продукт по п.44, в котором ХВ расплавнофазного продукта составляет не менее 0,75 дл/г.

49. Расплавнофазный способ получения сложнополиэфирного полимерного расплавнофазного продукта, включающий введение содержащего сурьму катализатора в расплавную фазу, поликонденсацию расплава, содержащего указанный катализатор, в расплавной фазе до тех пор, пока ХВ расплава не достигнет не менее 0,75 дл/г, где при этом указанный продукт имеет показатель L^* не менее 70.

50. Способ по п.49, в котором сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт содержит:

(а) карбоновокислотный компонент, содержащий не менее 60 мол.% остатков терефталевой кислоты или производных терефталевой кислоты, в расчете на 100 мол.% остатков карбоновокислотного компонента в продукте.

51. Способ по п.49, в котором сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт содержит:

(а) карбоновокислотный компонент, содержащий не менее 92 мол.% остатков терефталевой кислоты или производных терефталевой кислоты, и

(б) гидроксильный компонент, содержащий не менее 92 мол.% остатков этиленгликоля,

в расчете на 100 мол.% остатков карбоновокислотного компонента и 100 мол.% остатков гидроксильного компонента в сложнополиэфирном полимерном

расплавнофазном продукте.

52. Способ по п.49, в котором реакцию поликонденсации в зоне поликонденсации проводят в отсутствие активных катализаторов, содержащих титан.

53. Способ по п.49, в котором расплавнофазный способ осуществляют в отсутствие добавленных каталитических соединений, содержащих титан.

54. Способ по п.53, в котором расплавнофазный продукт содержит 180-500 ч./млн сурьмы.

55. Способ по п.49, в котором указанную реакцию поликонденсации проводят в течение менее 100 мин в отделочной зоне.

56. Способ по п.55, в котором указанную реакцию поликонденсации проводят в течение 80 мин или менее в отделочной зоне.

57. Способ по п.49, включающий введение фосфорсодержащего соединения в начале реакции поликонденсации, либо в ходе реакции поликонденсации, либо после реакции поликонденсации.

58. Способ по п.57, в котором фосфорсодержащее соединение вводят в мольном соотношении P:Sb не менее 0,025:1.

59. Способ по п.49, включающий введение подсинивающих тонеров в расплавную фазу.

60. Способ по п.59, в котором L^* - показатель цвета расплавнофазного продукта составляет не менее 74, и b^* - показатель цвета находится в интервале от -5 до +4.

61. Способ по п.49, в котором указанную реакцию поликонденсации в зоне поликонденсации проводят при температуре 280°C или выше.

62. Способ по п.61, в котором продукт имеет показатель L^* не менее 76 и b^* - показатель цвета - в интервале от -5 до +4.

63. Сложнополиэфирные полимерные расплавнофазные гранулы, имеющие ХВ не менее 0,75 дл/г, полученные без полимеризации в твердом состоянии и содержащие остатки сурьмы.

64. Гранулы по п.63, в которых показатель L^* составляет не менее 74.

65. Гранулы по п.63, в которых показатель b^* гранул находится в интервале от -5 до +5.

66. Гранулы по п.63, в которых гранулы содержат в качестве добавки для повторного нагревания частицы сажи.

67. Гранулы по п.63, в которых сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт содержит:

(а) карбоновокислотный компонент, содержащий не менее 60 мол.% остатков терефталевой кислоты или производных терефталевой кислоты, в расчете на 100 мол.% остатков карбоновокислотного компонента в продукте.

68. Гранулы по п.63, в которых сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт содержит:

(а) карбоновокислотный компонент, содержащий не менее 92 мол.% остатков терефталевой кислоты или производных терефталевой кислоты, и

(б) гидроксильный компонент, содержащий не менее 92 мол.% остатков этиленгликоля,

в расчете на 100 мол.% остатков карбоновокислотного компонента и 100 мол.% остатков гидроксильного компонента в сложнополиэфирном полимерном расплавнофазном продукте.

69. Способ, включающий подачу в экструдер сложнополиэфирной полимерной композиции, содержащей расплавнофазный продукт, содержащий остатки сурьмы и

имеющий ХВ не менее 0,75 дл/г, полученный без увеличения молекулярной массы расплавнофазного продукта за счет полимеризации в твердом состоянии, и показатель L^* не менее 70, расплавление сложнополиэфирной полимерной композиции с получением расплавленного сложнополиэфирного полимера, экструдирование расплавленной сложнополиэфирной полимерной композиции через фильеру с формованием формованных изделий.

70. Способ получения изделий из сложнополиэфирного полимера, включающий:

е) сушку гранул, содержащих расплавнофазные продукты, имеющие степень кристалличности не менее 25% и ХВ не менее 0,75 дл/г, и содержащие остатки сурьмы в зоне сушки при температуре не ниже 140°C, где гранулы не были подвергнуты полимеризации в твердом состоянии для увеличения их молекулярной массы;

ф) введение гранул в зону экструзии и образование расплавленной сложнополиэфирной полимерной композиции; и

г) формование изделия, содержащего лист, стренгу, волокно или литьевую деталь, непосредственно или непрямо из экструдированного расплавленного сложнополиэфирного полимера;

причем указанное изделие имеет показатель b^* в интервале от -5 до +5 и

показатель L^* не менее 70.

71. Способ по п.70, в котором гранулы по существу не содержат остатков титана.

72. Способ по п.70, в котором расплавнофазные продукты содержат:

(а) карбоновокислотный компонент, содержащий не менее 60 мол.% остатков терефталевой кислоты или производных терефталевой кислоты,

в расчете на 100 мол.% остатков карбоновокислотного компонента в продукте.

73. Способ по п.70, в котором сложнополиэфирный полимерный расплавнофазный продукт содержит:

(а) карбоновокислотный компонент, содержащий не менее 92 мол.% остатков терефталевой кислоты или производных терефталевой кислоты, и

(б) гидроксильный компонент, содержащий не менее 92 мол.% остатков этиленгликоля,

в расчете на 100 мол.% остатков карбоновокислотного компонента и 100 мол.% остатков гидроксильного компонента в сложнополиэфирном полимерном расплавнофазном продукте.