



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0036398

(51)⁷ C08G 63/183

(13) B

(21) 1-2017-02860

(22) 25/12/2015

(86) PCT/JP2015/086199 25/12/2015

(87) WO 2016/104689 A1 30/06/2016

(30) 2014-266421 26/12/2014 JP

(45) 25/07/2023 424

(43) 25/10/2017 355A

(73) Kuraray Co., Ltd. (JP)

1621, Sakazu, Kurashiki-shi, Okayama 710-0801 Japan

(72) OTA, Masahiko (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) HẠT NHỰA POLYESTE, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT HẠT NHỰA POLYESTE VÀ VẬT ĐÚC THU ĐƯỢC TỪ HẠT NHỰA POLYESTE NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến các hạt nhựa polyeste thu được bằng cách polyme hóa ngưng tụ axit terephthalic, etylen glycol, hoặc xyclohexandimetanol hoặc sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, và este đa hóa trị bằng cách khuấy trộn nóng chảy sau đó là polyme hóa ở trạng thái rắn, trong đó este đa hóa trị là este carboxylic của rượu trihydric hoặc rượu bậc cao hơn và axit carboxylic có nhóm phenol không tự do; hàm lượng của các thành phần có nguồn gốc từ este đa hóa trị trong nhựa polyeste là 0,005 đến 0,04% theo khối lượng; và độ nhớt thực của polyeste là 0,9 đến 1,5 dl/g. Các hạt nhựa polyeste như vậy có tính chống co ngót tuyệt vời, và vật đúc thu được từ các hạt nhựa polyeste có tính chịu va đập tốt và sắc thái màu tốt. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến quy trình sản xuất hạt nhựa và vật đúc thu được từ hạt nhựa này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các hạt nhựa polyeste thích hợp làm nguyên liệu khởi đầu dùng cho quá trình đúc thổi ép đùn, phương pháp sản xuất hạt nhựa và vật đúc từ hạt nhựa này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhựa polyeste như là nhựa polyetylen terephthalat có các đặc tính tuyệt vời như là độ trong suốt, các đặc tính cơ học, các đặc tính ngăn khí và các đặc tính ngăn mùi. Hơn nữa, vật đúc được làm từ nhựa polyeste không có nhiều monome dư và các chất phụ gia có hại, và có tính vệ sinh và an toàn tuyệt vời. Như vậy, lợi dụng các đặc tính ở trên, các nhựa polyeste được sử dụng rộng rãi làm vật chứa rỗng dùng để chứa nước ép quả, đồ uống không cồn, gia vị, dầu, mỹ phẩm và chất tẩy rửa, là một phương án thay thế cho nhựa vinyl clorua thường được sử dụng.

Quy trình đúc đã biết để sản xuất vật đúc rỗng làm từ nhựa polyeste là đúc thổi ép đùn trong đó qua miệng khuôn, nhựa được dẻo hóa nóng chảy được ép đùn ra là phôi hình trụ; phôi ở trạng thái mềm được kẹp vào giữa khuôn; và sau đó chất lưu như là không khí được thổi vào bên trong để đúc. Quy trình này là dễ dàng hơn so với đúc phun thổi và không cần kỹ thuật tiên tiến để tạo khuôn và đúc, dẫn đến giảm chi phí trang thiết bị và chi phí để sản xuất khuôn. Do đó, nó thích hợp để sản xuất số lượng ít-đa chủng loại. Quy trình này có ưu điểm ở chỗ nó có thể sản xuất đồ vật mỏng, đồ vật có độ sâu, đồ vật có kích thước lớn, vật đúc có hình dạng phức tạp có tay cầm hoặc tương tự.

Trong khi đó, nhựa polyeste đa năng thông thường có độ nhớt nóng chảy thấp. Do đó, khi được đúc bằng đúc thổi ép đùn, phôi được ép đùn ra như vậy bị co ngót mà không thể được tạo hình. Như vậy, phổ biến là nhựa polyeste dùng để đúc thổi ép đùn chai được tạo tính chống co ngót bằng cách, chẳng hạn, bổ sung một lượng nhỏ chất liên kết ngang. Tuy nhiên, nếu có thể được đúc, đôi khi vật đúc được tạo ra có tính chịu va đập không đủ. Hơn nữa, nhựa polyeste thường là dễ bị oxy hóa bởi gia nhiệt trong thời gian dài trong quá trình đúc nóng chảy hoặc polyme hóa ở trạng thái rắn, dẫn đến suy biến do nhiệt như là

hóa vàng, giảm trọng lượng phân tử và sinh ra các thành phần tương tự gel.

Nhằm mục đích giải quyết các vấn đề này, đã có nhiều đề xuất khác nhau về nhựa polyeste thích hợp để đúc thổi ép đùn hoặc tạo hình bằng nhiệt. Ví dụ đã biết về tình trạng kỹ thuật như vậy là sự bổ sung chất chống oxy hóa phenol không tự do (xem các Tài liệu sáng chế số 1 đến 3).

Tài liệu sáng chế số 1 đã mô tả polyeste được copolyme hóa chứa các đơn vị axit terephthalic, các đơn vị etylen glycol và các đơn vị 1,4-xyclohexandimetanol là các thành phần chính trong đó hàm lượng của chất chống oxy hóa phenol không tự do là 0,2 đến 1,0% theo khối lượng và hàm lượng của germani và antimon nguyên tố (chất xúc tác) đáp ứng điều kiện định trước. Tài liệu sáng chế số 1 đã mô tả rằng việc sử dụng chất xúc tác có hợp phần định trước và chất chống oxy hóa phenol không tự do cho phép ngăn chặn phản ứng phân hủy trong khi polyme hóa, tăng tốc polyme hóa, tránh suy biến sắc thái màu và độ trong suốt, làm cho cho polyeste được polyme hóa cao, và hơn nữa ngăn chặn sự phân hủy nhiệt trong khi đúc và như vậy tránh suy biến về sắc thái màu sau khi đúc. Tài liệu sáng chế số 2 đã mô tả hợp phần nhựa polyeste chứa các đơn vị axit dicarboxylic và các đơn vị diol trong đó 0,05 đến 1 phần theo trọng lượng của chất chống oxy hóa phenol không tự do được kết hợp với 100 phần theo trọng lượng của nhựa polyeste trong đó 1 đến 60% mol của các đơn vị diol có gốc axetal vòng. Hơn nữa Tài liệu sáng chế số 2 đã mô tả rằng việc bổ sung chất chống oxy hóa cho phép ngăn chặn sự hóa vàng và sinh ra thành phần tương tự gel. Tuy nhiên, vật đúc được sản xuất bởi đúc thổi ép đùn nhựa polyeste như được mô tả trong Tài liệu sáng chế số 1 hoặc 2 có tính chịu va đập không đủ.

Tài liệu sáng chế số 3 đã mô tả phương pháp sản xuất các hạt làm từ nhựa polyeste bao gồm sản xuất, bằng cách polyme hóa nóng chảy, các hạt polyeste (A) chủ yếu chứa các đơn vị axit terephthalic và các đơn vị etylen glycol và các hạt polyeste (B) chủ yếu chứa các đơn vị axit terephthalic, các đơn vị etylen glycol và các đơn vị xyclohexandimetanol, tương ứng; khuấy trộn nóng chảy các hạt polyeste (A), các hạt polyeste (B) và chất chống oxy hóa phenol không tự do; và sau đó polyme hóa ở trạng thái rắn nguyên liệu này. Tuy nhiên, phương pháp này có nhiều bước, do đó các hạt có thể không được sản xuất với năng suất cao. Vật đúc được sản xuất sử dụng các hạt này trong một số trường hợp không đủ trong suốt.

Các tài liệu trong lĩnh vực kỹ thuật

Các tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế số 1: JP 2002-338674 A

Tài liệu sáng chế số 2: JP 2007-326890 A

Tài liệu sáng chế số 3: JP 2011-252087 A

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề được giải quyết bởi sáng chế

Để giải quyết các vấn đề ở trên, mục đích của sáng chế là đề xuất các hạt nhựa polyeste thích hợp làm nguyên liệu khởi đầu để sản xuất vật đúc có thành dày và đúc thổi ép đùn mà có tính chống co ngót tuyệt vời và có thể tạo ra vật đúc có tính chịu va đập tốt và sắc thái màu tốt, và phương pháp sản xuất các hạt nhựa này.

Cách thức giải quyết vấn đề

Các vấn đề ở trên được giải quyết bằng cách đề xuất các hạt nhựa polyeste được sản xuất bằng cách polyme hóa ngưng tụ axit terephthalic, etylen glycol, hoặc xyclohexandimetanol hoặc sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, và este đa hóa trị bằng cách khuấy trộn nóng chảy sau đó là polyme hóa ở trạng thái rắn, trong đó este đa hóa trị là este carboxylic của rượu trihydric hoặc rượu bậc cao hơn và axit carboxylic có nhóm phenol không tự do; các đơn vị axit dicarboxylic trong polyeste phần lớn bao gồm các đơn vị axit terephthalic; các đơn vị diol trong polyeste phần lớn bao gồm các đơn vị etylen glycol, và hoặc các đơn vị xyclohexandimetanol hoặc các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, và tính theo tổng các đơn vị diol, hàm lượng của các đơn vị etylen glycol là 75 đến 98% mol và hàm lượng của các đơn vị xyclohexandimetanol và các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit là 2 đến 25% mol; hàm lượng của các thành phần có nguồn gốc từ este đa hóa trị trong nhựa polyeste là 0,005 đến 0,04% theo khối lượng; và độ nhớt thực của polyeste là 0,9 đến 1,5 dl/g.

Phương án được ưu tiên của sáng chế là vật đúc được sản xuất bằng đúc thổi ép đùn các hạt ở trên.

Các vấn đề nêu trên cũng có thể được giải quyết bằng cách đề xuất phương pháp sản xuất các hạt nhựa polyeste ở trên, bao gồm bước polyme hóa ngưng tụ axit terephthalic, etylen glycol, hoặc xyclohexandimetanol hoặc sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, và este đa hóa trị bằng cách khuấy trộn

nóng chảy; cắt sản phẩm để tạo ra các hạt trung gian; và sau đó tiến hành polyme hóa ở trạng thái rắn cho các hạt trung gian.

Hiệu quả của sáng chế

Các hạt nhựa polyeste của sáng chế có tính chống co ngót tuyệt vời trong khi đúc thổi ép đùn, và tạo ra vật đúc có tính chịu va đập tốt và sắc thái màu tốt. Theo phương pháp sản xuất của sáng chế, hạt nhựa polyeste như vậy có thể được sản xuất một cách thuận tiện.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG.1 thể hiện phương pháp xác định thời gian bán kết tinh.

Mô tả chi tiết phương án thực hiện sáng chế

Các phương án của sáng chế sẽ được mô tả dưới đây, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở các phương án này theo bất kỳ cách nào.

Các hạt nhựa polyeste của sáng chế là các hạt nhựa được sản xuất bằng cách polyme hóa ngưng tụ axit terephthalic, etylen glycol, hoặc xyclohexandimetanol hoặc sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, và este đa hóa trị bằng cách khuấy trộn nóng chảy sau đó là polyme hóa ở trạng thái rắn, trong đó este đa hóa trị là este carboxylic của rượu trihydric hoặc rượu bậc cao hơn và axit carboxylic có nhóm phenol không tự do; các đơn vị axit dicarboxylic trong polyeste phần lớn bao gồm các đơn vị axit terephthalic; các đơn vị diol trong polyeste phần lớn bao gồm các đơn vị etylen glycol, và hoặc các đơn vị xyclohexandimetanol hoặc các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, và tính theo tổng các đơn vị diol, hàm lượng của các đơn vị etylen glycol là 75 đến 98% mol và hàm lượng của các đơn vị xyclohexandimetanol và các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit là 2 đến 25% mol; hàm lượng của các thành phần có nguồn gốc từ este đa hóa trị trong nhựa polyeste là 0,005 đến 0,04% theo khối lượng; và độ nhớt thực của polyeste là 0,9 đến 1,5 dl/g. Ở đây, các hạt nhựa polyeste đôi khi được gọi là “các hạt cơ bản”.

Polyeste của sáng chế chủ yếu gồm có các đơn vị axit dicarboxylic phần lớn bao gồm các đơn vị axit terephthalic; các đơn vị diol phần lớn bao gồm các đơn vị etylen glycol, và hoặc các đơn vị xyclohexandimetanol hoặc các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit; và các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị.

Hàm lượng của các đơn vị axit terephthalic trong polyeste của sáng chế

thường là 80% mol hoặc cao hơn, ưu tiên là 90% mol hoặc cao hơn, ưu tiên hơn là 95% mol hoặc cao hơn, tính theo tổng các đơn vị axit dicarboxylic trong polyeste. Ưu tiên nữa là, các đơn vị axit dicarboxylic trong polyeste về cơ bản chỉ là các đơn vị axit terephthalic.

Polyeste của sáng chế chứa, đối với các đơn vị diol không phải là các đơn vị etylen glycol, các đơn vị xyclohexandimetanol hoặc các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit. Ở đây, polyeste cần chứa ít nhất một trong số các đơn vị xyclohexandimetanol và các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, đối với các đơn vị diol không phải là các đơn vị etylen glycol. Liên quan đến các đơn vị xyclohexandimetanol hoặc các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit đối với các đơn vị diol không phải là các đơn vị etylen glycol, điểm nóng chảy của polyeste có thể được hạ thấp, và như vậy nhiệt độ nóng chảy trong khi đúc thổi trực tiếp có thể được hạ thấp. Xét về tính chịu va đập ở nhiệt độ thấp, polyeste ưu tiên là chứa các đơn vị xyclohexandimetanol là các đơn vị diol không phải là các đơn vị etylen glycol. Xét về tính chịu hóa học đối với nồng độ rượu cao, polyeste ưu tiên là chứa các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit là các đơn vị diol không phải là các đơn vị etylen glycol.

Các đơn vị xyclohexandimetanol trong polyeste có thể là ít nhất một đơn vị hóa trị hai được lựa chọn từ các đơn vị 1,2-xyclohexandimetanol, các đơn vị 1,3-xyclohexandimetanol và các đơn vị 1,4-xyclohexandimetanol. Trong số này, các đơn vị xyclohexandimetanol ưu tiên là các đơn vị 1,4-xyclohexandimetanol xét về tính sẵn có, dễ làm cho polyeste kết tinh, khó kết dính các hạt trong khi polyme hóa ở trạng thái rắn, và cải thiện thêm tính chịu va đập của vật đúc.

Các đơn vị xyclohexandimetanol tồn tại là các dạng cis- và trans-, nhưng không có giới hạn cụ thể nào về tỷ lệ của các dạng cis- và trans- của các đơn vị xyclohexandimetanol trong polyeste. Cụ thể, xét về mặt dễ làm cho polyeste kết tinh, khó kết dính giữa các hạt trong khi polyme hóa ở trạng thái rắn, và cải thiện thêm tính chịu va đập của vật đúc, tỷ lệ của dạng cis- : dạng trans- của các đơn vị xyclohexandimetanol trong polyeste ưu tiên là nằm trong khoảng 0:100 đến 50:50.

Các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit trong polyeste là các đơn vị trong đó ít nhất một etylen oxit được bổ sung cho

mỗi nhóm hydroxit của bisphenol A. Lượng của etylen oxit được bổ sung thường là 2,0 đến 4,0 mol tính theo 1 mol bisphenol A.

Tổng hàm lượng của các đơn vị xyclohexandimetanol và các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit trong polyeste của sáng chế là 2 đến 25% mol tính theo tổng các đơn vị diol trong polyeste. Nếu tổng hàm lượng của các đơn vị xyclohexandimetanol và các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit là thấp hơn 2% mol, tính chịu va đập và độ trong suốt của vật đúc thu được bị suy biến. Hàm lượng được ưu tiên là 4% mol hoặc cao hơn, ưu tiên hơn là 8% mol hoặc cao hơn. Nếu hàm lượng là cao hơn 25% mol, nhiệt độ polyme hóa ở trạng thái rắn có thể không được gia tăng, dẫn đến suy giảm về năng suất và suy biến về sắc thái màu của vật đúc thu được. Hàm lượng được ưu tiên là 18% mol hoặc thấp hơn.

Hàm lượng của các đơn vị etylen glycol trong polyeste của sáng chế là 75 đến 98% mol tính theo tổng các đơn vị diol trong polyeste. Nếu hàm lượng của các đơn vị etylen glycol là thấp hơn 75% mol, nhiệt độ polyme hóa ở trạng thái rắn có thể không được gia tăng, dẫn đến suy giảm về năng suất và suy biến về sắc thái màu của vật đúc thu được. Hàm lượng của các đơn vị etylen glycol ưu tiên là 82% mol hoặc cao hơn. Nếu hàm lượng của các đơn vị etylen glycol là cao hơn 98% mol, tính chịu va đập và độ trong suốt của vật đúc thu được bị suy biến. Hàm lượng của các đơn vị etylen glycol được ưu tiên là 96% mol hoặc thấp hơn, ưu tiên hơn là 92% mol hoặc thấp hơn.

Tổng hàm lượng của các đơn vị etylen glycol, các đơn vị xyclohexandimetanol và các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit trong polyeste của sáng chế thường là 80% mol hoặc cao hơn, ưu tiên là 90% mol hoặc cao hơn, ưu tiên hơn là 95% mol hoặc cao hơn tính theo tổng các đơn vị diol trong polyeste. Thông thường, polyeste của sáng chế chứa các đơn vị dietylen glycol là sản phẩm phụ của phản ứng polyme hóa ngưng tụ với 1 đến 5% mol tính theo tổng các đơn vị diol trong polyeste.

Các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị trong polyeste có trong polyeste bằng cách khuấy trộn nóng chảy este carboxylic của rượu trihydric hoặc rượu bậc cao hơn, tức là, este đa hóa trị trong đó axit carboxylic có các nhóm phenol không tự do, với axit terephtalic, etylen glycol, và xyclohexandimetanol hoặc sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit. Trong quá trình polyme hóa ngưng tụ, các đơn vị polyol và các đơn vị của axit carboxylic

có nhóm phenol không tự do trong este đa hóa trị được kết hợp vào polyeste bằng chuyển hóa este. Các đơn vị polyol được chứa trong mạch chính, mạch nhánh hoặc mạch cuối của polyeste. Một phần, đơn vị polyol trở thành điểm liên kết ngang và như vậy đóng vai trò là chất liên kết ngang. Một số đơn vị của axit carboxylic có nhóm phenol không tự do được chứa trong đầu cuối của polyeste trong khi một số được chứa cùng với các đơn vị polyol trong polyeste theo cách mà chúng được liên kết với các đơn vị polyol. Như được mô tả ở trên, các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị được chứa trong polyeste cho phép cải thiện tính chống co ngót của các hạt nhựa polyeste của sáng chế và cải thiện sắc thái màu của vật đúc được tạo ra. Este đa hóa trị ưu tiên là este carboxylic của polyol hóa trị từ ba đến năm. Các ví dụ về este đa hóa trị bao gồm pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] và 1,3,5-tris[2-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanoyloxy]etyl]hexahydro-1,3,5-triazin-2,4,6-trion.

Hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị trong nhựa polyeste của sáng chế là 0,005 đến 0,04% theo khối lượng. Ở đây, hàm lượng của các thành phần có nguồn gốc từ este đa hóa trị trong nhựa polyeste là tổng hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị được kết hợp trong mạch polyeste và các thành phần không được kết hợp trong mạch polyeste. Este đa hóa trị được bổ sung trong khi khuấy trộn nóng chảy về cơ bản là được chứa trong mạch polyeste. Nếu hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là thấp hơn 0,005% theo khối lượng, tính chống co ngót của hạt nhựa polyeste có thể bị suy biến, và sắc thái màu của vật đúc được tạo ra có thể bị suy biến do xu hướng hóa vàng đổi màu của polyeste được gia nhiệt trong khi polyme hóa hoặc đúc. Nếu hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là cao hơn 0,04% theo khối lượng, liên kết ngang bởi các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị có thể diễn ra quá mức, dẫn đến độ nhớt nóng chảy cao quá mức và tạo ra sự suy biến về tính chịu va đập của vật đúc. Hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị ưu tiên là 0,03% theo khối lượng hoặc thấp hơn, ưu tiên hơn là 0,02% theo khối lượng hoặc thấp hơn.

Tổng hàm lượng của các đơn vị axit terephthalic, các đơn vị etylen glycol, các đơn vị xyclohexandimetanol, các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit và các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị trong polyeste của sáng chế ưu tiên là 80% mol hoặc cao hơn, ưu tiên hơn là 90% mol

hoặc cao hơn, ưu tiên nữa là 95% mol hoặc cao hơn, tính theo tổng toàn bộ các đơn vị cấu trúc trong polyeste. Nếu polyeste có hàm lượng nêu trên là thấp hơn 80% mol được tạo ra, sự kết dính do mềm hóa nhựa trong khi polyme hóa ở trạng thái rắn có xu hướng xảy ra, mà có thể làm cho polyme hóa cao khó khăn.

Nếu cần, polyeste có thể chứa các đơn vị hợp chất hai chức không phải là các đơn vị axit terephthalic, các đơn vị etylen glycol, các đơn vị xyclohexandimetanol, các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit và các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị. Hàm lượng của các đơn vị hợp chất hai chức khác (khi hai hoặc nhiều loại đơn vị có mặt, tổng của chúng) ưu tiên là 20% mol hoặc thấp hơn, ưu tiên hơn là 10% mol hoặc thấp hơn, ưu tiên nữa là 5% mol hoặc thấp hơn, tính theo tổng toàn bộ các đơn vị cấu trúc cấu thành polyeste. Các đơn vị hợp chất hai chức khác mà có thể được chứa trong polyeste có thể là bất kỳ các đơn vị hợp chất hai chức béo, các đơn vị hợp chất hai chức vòng béo và các đơn vị hợp chất hai chức thơm miễn chúng là các đơn vị axit dicarboxylic, các đơn vị diol hoặc các đơn vị axit hydroxycarboxylic. Các ví dụ có thể bao gồm các axit dicarboxylic thơm và các dẫn xuất tạo ra este của chúng như là axit isophthalic, axit phthalic, axit 2,6-naphthalendicarboxylic và axit 4,4'-biphenyldicarboxylic; các axit dicarboxylic béo và các dẫn xuất tạo ra este của chúng như là axit xyclohexandicarboxylic, axit adipic, axit sebaxic và các axit dime; các diol béo như là neopentylglycol, 1,4-butanediol, 1,5-pentametylendiol, 1,6-hexametylendiol, dietylen glycol và các diol dime; các sản phẩm cộng etylen oxit của bisphenol S; và các đơn vị cấu trúc hóa trị hai có nguồn gốc từ đó.

Ngoài các đơn vị axit terephthalic, các đơn vị etylen glycol, các đơn vị xyclohexandimetanol, các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, các đơn vị ở trên có nguồn gốc từ este đa hóa trị và các đơn vị hợp chất hai chức khác ở trên, polyeste có thể chứa các đơn vị hợp chất đa chức khác miễn là các hiệu quả của sáng chế không bị suy biến. Các đơn vị đa chức khác là các đơn vị hợp chất đa chức có nguồn gốc từ hợp chất đa chức có ba nhóm chức hoặc nhiều hơn như là nhóm carboxyl, nhóm hydroxyl và/hoặc nhóm tạo ra este của chúng. Hàm lượng của các đơn vị hợp chất đa chức khác (khi hai hoặc nhiều loại đơn vị có mặt, tổng của chúng) ưu tiên là 0,04% theo khối lượng hoặc thấp hơn, ưu tiên hơn là 0,02% theo khối lượng hoặc thấp hơn tính theo toàn bộ các đơn vị cấu trúc trong polyeste, ưu tiên nữa là về cơ bản

không có. Các ví dụ về các đơn vị hợp chất đa chức khác bao gồm các đơn vị hợp chất đa chức có nguồn gốc từ axit trimellitic, axit pyromellitic, axit trimesic, trimethylolpropan và glyxerin.

Nếu cần, polyeste có thể chứa các đơn vị hợp chất đơn chức khác có nguồn gốc từ ít nhất một hợp chất đơn chức của axit carboxylic không phải là axit carboxylic có nhóm phenol không tự do, rượu một lần và dẫn xuất tạo ra este của chúng. Các đơn vị hợp chất đơn chức khác đóng vai trò là các đơn vị hợp chất chụp đầu; các nhóm đầu cuối mạch phân tử và/hoặc các nhóm đầu cuối mạch nhánh chụp trong polyeste; và ngăn chặn sự hình thành liên kết ngang và gel quá mức trong polyeste. Khi polyeste chứa các đơn vị hợp chất đơn chức khác như vậy, hàm lượng của các đơn vị hợp chất đơn chức khác (khi hai loại đơn vị hoặc nhiều hơn có mặt, tổng của chúng) ưu tiên là 1% mol hoặc thấp hơn, ưu tiên hơn là 0,5% mol hoặc thấp hơn tính theo toàn bộ các đơn vị cấu trúc trong polyeste. Nếu hàm lượng của các đơn vị hợp chất đơn chức khác trong polyeste là cao hơn 1% mol, tốc độ polyme hóa khi sản xuất polyeste có thể thường giảm đi, dẫn đến suy biến về năng suất. Các ví dụ về các đơn vị hợp chất đơn chức khác bao gồm các đơn vị có nguồn gốc từ hợp chất đơn chức được lựa chọn từ nhóm gồm axit benzoic, axit 2,4,6-trimethoxybenzoic, axit 2-naphthoic, axit stearic và rượu stearyl.

Các hạt nhựa polyeste của sáng chế được sản xuất bằng cách tiến hành polyme hóa ngưng tụ bằng cách khuấy trộn nóng chảy axit terephthalic, etylen glycol, xyclohexandimetanol hoặc sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, và este đa hóa trị ở trên sau đó là polyme hóa ở trạng thái rắn.

Phương pháp tiến hành polyme hóa ngưng tụ bằng cách khuấy trộn nóng chảy axit terephthalic, etylen glycol, xyclohexandimetanol hoặc sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, và este đa hóa trị ở trên có thể là, nhưng không giới hạn ở đó, phương pháp trong đó, sử dụng axit terephthalic hoặc dẫn xuất tạo ra este của nó, etylen glycol, xyclohexandimetanol hoặc sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, este đa hóa trị ở trên, và, nếu cần, hợp chất hai chức khác, hợp chất đa chức khác hoặc hợp chất đơn chức khác được mô tả ở trên là các nguyên liệu khởi đầu, este hóa hoặc chuyển hóa este được tiến hành sau đó là đa ngưng tụ nóng chảy polyeste oligome thu được. Cụ thể là, chẳng hạn, este hóa hoặc chuyển hóa este được tiến hành sử dụng axit terephthalic, etylen glycol, và xyclohexandimetanol hoặc sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, bổ sung

este đa hóa trị ở trên vào polyeste oligome thu được và tiến hành đa ngưng tụ nóng chảy; hoặc theo cách khác este hóa hoặc chuyển hóa este được tiến hành sử dụng axit terephthalic, etylen glycol, xyclohexandimetanol hoặc sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, và este đa hóa trị ở trên sau đó là đa ngưng tụ nóng chảy polyeste oligome thu được. Este đa hóa trị có thể được bổ sung hoặc trước hoặc sau khi este hóa hoặc chuyển hóa este. Ngoài este đa hóa trị ở trên, các nguyên liệu khởi đầu khác có thể được bổ sung hoặc trước hoặc sau khi este hóa hoặc chuyển hóa este, là thích hợp.

Như được mô tả ở trên, một trong số các đặc điểm của sáng chế là este đa hóa trị ở trên được khuấy trộn nóng chảy với axit terephthalic, etylen glycol, và xyclohexandimetanol hoặc sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit để tiến hành polyme hóa ngưng tụ. Như vậy, tính chống co ngót của các hạt nhựa polyeste được cải thiện. Hơn nữa, sự thoái biến do nhiệt của nhựa polyeste trong khi polyme hóa hoặc đúc tiếp sau giảm đi mà có thể thu được vật đúc có sắc thái màu tuyệt vời.

Este hóa hoặc chuyển hóa este ở trên được tiến hành ưu tiên là bằng cách nạp các nguyên liệu khởi đầu ở trên, chất xúc tác polyme hóa và, nếu cần, chất phụ gia như là chất chống tạo màu vào thiết bị phản ứng và gia nhiệt chúng ở áp suất tăng của áp suất tuyệt đối là khoảng 0,5 MPa hoặc thấp hơn hoặc ở áp suất môi trường ở nhiệt độ là 160 đến 280°C trong khi chung cất nước hoặc rượu được sinh ra.

Đa ngưng tụ nóng chảy sau khi este hóa hoặc chuyển hóa este ưu tiên là được tiến hành bằng cách bổ sung, nếu cần, các nguyên liệu khởi đầu ở trên, chất xúc tác đa ngưng tụ và chất phụ gia như là chất chống tạo màu vào polyeste oligome thu được và gia nhiệt chúng ở áp suất giảm là 1 kPa hoặc thấp hơn ở nhiệt độ 260 đến 290 °C đến khi polyeste có độ nhớt mong muốn thu được. Nếu nhiệt độ phản ứng của đa ngưng tụ nóng chảy là thấp hơn 260°C, hoạt tính polyme hóa của chất xúc tác polyme hóa có thể quá thấp để tạo ra polyeste có mức độ polyme hóa mong muốn. Nếu nhiệt độ phản ứng của polyme hóa nóng chảy là cao hơn 290°C, phản ứng phân hủy được tăng tốc mà polyeste có mức độ polyme hóa mong muốn có thể không thu được. Đa ngưng tụ nóng chảy có thể được tiến hành bằng cách sử dụng, chẳng hạn, thiết bị đa ngưng tụ mẻ dạng bình hoặc thiết bị đa ngưng tụ liên tục gồm thiết bị phản ứng nằm ngang trực tiếp.

Chất xúc tác polyme hóa được sử dụng cho polyme hóa ngưng tụ ở trên ưu tiên là hợp chất chứa germani, antimon hoặc titan. Các ví dụ về hợp chất chứa antimon bao gồm antimon trioxit, antimon clorua và antimon axetat. Các ví dụ về hợp chất chứa germani bao gồm germani dioxit, germani tetraclorua và germani tetraetoxit. Các ví dụ về hợp chất chứa titan bao gồm tetraisopropyl titanat và tetrabutyl titanat. Trong số đó, antimon trioxit và germani dioxit là được ưu tiên xét về hoạt tính chất xúc tác polyme hóa, các đặc tính vật lý của polyeste thu được và giá thành. Khi chất xúc tác đa ngưng tụ được sử dụng, lượng của nó ưu tiên là nằm trong khoảng 0,002 đến 0,8% theo khối lượng tính theo khối lượng của thành phần axit dicarboxylic.

Khi chất chống tạo màu được sử dụng trong polyme hóa ngưng tụ, các hợp chất axit phosphoric bao gồm axit phosphorơ hoặc các este của chúng có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp hai hoặc nhiều loại. Các ví dụ về hợp chất axit phosphoric bao gồm axit phosphorơ, các este axit phosphorơ, axit phosphoric, trimetyl phosphat và triphenyl phosphat. Lượng của chất chống tạo màu ưu tiên là nằm trong khoảng 80 đến 1000 ppm tính theo tổng lượng của thành phần axit dicarboxylic và thành phần dieste. Hơn nữa, để ngăn chặn sự tạo màu của polyeste do sự phân hủy nhiệt, ưu tiên là bổ sung hợp chất coban như là coban axetat. Lượng của nó ưu tiên là nằm trong khoảng 100 đến 1000 ppm tính theo tổng lượng của thành phần axit dicarboxylic và thành phần dieste.

Trong polyme hóa ngưng tụ ở trên, este axit terephthalic có thể được sử dụng để tạo ra các đơn vị axit terephthalic. Phần gốc rượu trong este axit terephthalic có thể là, monool như là metanol và etanol; hoặc polyol như là etylen glycol, xyclohexandimetanol và sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, mà là đơn vị cấu trúc của polyeste.

Trong polyme hóa ngưng tụ, monoeste hoặc dieste của etylen glycol có thể được sử dụng để tạo ra các đơn vị etylen glycol. Phần gốc axit carboxylic trong este carboxylic có thể là, nhưng không giới hạn ở đó, axit monocarboxylic như là axit formic, axit axetic và axit propionic.

Độ nhớt thực của polyeste được sản xuất bởi đa ngưng tụ nóng chảy ưu tiên là nằm trong khoảng 0,4 đến 0,9 dl/g xét về đặc tính kiểm soát. Nếu độ nhớt thực của polyeste được sản xuất bằng đa ngưng tụ nóng chảy là thấp hơn 0,4 dl/g, độ nhớt nóng chảy là quá thấp để ép đùn polyeste thành dải hoặc dạng tấm và để cắt đồng nhất nó thành các hạt khi polyeste được lấy ra khỏi thiết bị

phản ứng. Hơn nữa, khi polyeste được sản xuất bởi đa ngưng tụ nóng chảy được polyme hóa ở trạng thái rắn, polyme hóa có thể mất thời gian dài hơn, dẫn đến sự suy biến về năng suất. Độ nhớt thực của polyeste ưu tiên hơn là 0,5 dl/g hoặc cao hơn, ưu tiên nữa là 0,6 dl/g hoặc cao hơn. Nếu độ nhớt thực của polyeste là cao hơn 0,9 dl/g, độ nhớt nóng chảy là quá cao mà việc lấy polyeste ra khỏi thiết bị phản ứng có thể khó khăn và sự tạo màu do sự thoái biến do nhiệt có thể dễ dàng xuất hiện. Độ nhớt thực của polyeste ưu tiên hơn là 0,85 dl/g hoặc thấp hơn, ưu tiên nữa là 0,8 dl/g hoặc thấp hơn.

Polyeste được sản xuất như vậy được ép đùn ra thành dải hoặc dạng tấm, mà sau đó được làm mát và được cắt bởi máy cắt dải hoặc máy cắt tấm để tạo ra các hạt trung gian có hình dạng trụ, giống hình trụ, hình đĩa hoặc hình khối vuông. Polyeste được ép đùn ra có thể được làm mát bằng cách, chẳng hạn, làm mát bằng nước sử dụng bồn nước, trống làm mát hoặc làm mát bằng không khí.

Để tăng thêm mức độ polyme hóa của các hạt trung gian được sản xuất như vậy, các hạt trung gian được polyme hóa ở trạng thái rắn. Ưu tiên là kết tinh một phần polyeste bằng cách gia nhiệt sơ bộ trước khi polyme hóa ở trạng thái rắn. Như vậy, sự kết dính của các hạt trong khi polyme hóa ở trạng thái rắn có thể được ngăn chặn. Nhiệt độ kết tinh ưu tiên là 100 đến 180°C. Polyeste có thể được kết tinh trong trống quay chân không hoặc bằng cách gia nhiệt trong thiết bị gia nhiệt kiểu tuần hoàn không khí. Khi nó được gia nhiệt trong thiết bị gia nhiệt kiểu tuần hoàn không khí, nhiệt độ bên trong ưu tiên là 100 đến 160°C. Việc gia nhiệt bằng thiết bị gia nhiệt kiểu tuần hoàn không khí có thể giảm thời gian để kết tinh bằng một thiết bị không đắt tiền bởi vì chuyển nhiệt cao hơn so với thiết bị gia nhiệt kiểu tuần hoàn không khí. Thời gian để kết tinh thường là, nhưng không giới hạn ở đó, khoảng 30 phút đến 24 giờ. Cũng ưu tiên gia nhiệt các hạt ở nhiệt độ thấp hơn 100°C trước khi kết tinh.

Nhiệt độ polyme hóa ở trạng thái rắn ưu tiên là 170 đến 250°C. Nếu nhiệt độ polyme hóa ở trạng thái rắn là thấp hơn 170°C, polyme hóa ở trạng thái rắn có thể mất thời gian dài hơn, dẫn đến suy biến về năng suất. Nhiệt độ polyme hóa ở trạng thái rắn ưu tiên hơn là 175°C hoặc cao hơn, ưu tiên nữa là 180°C hoặc cao hơn. Nếu nhiệt độ polyme hóa ở trạng thái rắn là cao hơn so với 250°C, các hạt có thể kết dính. Nhiệt độ polyme hóa ở trạng thái rắn ưu tiên hơn là 240°C hoặc thấp hơn, ưu tiên nữa là 230°C hoặc thấp hơn. Thời gian polyme

hóa ở trạng thái rắn thường là khoảng 5 đến 70 giờ. Trong polyme hóa ở trạng thái rắn, chất xúc tác được sử dụng trong polyme hóa nóng chảy có thể cùng tồn tại.

Polyme hóa ở trạng thái rắn ưu tiên là được tiến hành ở áp suất giảm hoặc trong khí trơ như là khí nitơ. Hơn nữa, để tránh sự kết dính giữa các hạt, polyme hóa ở trạng thái rắn ưu tiên là được tiến hành khi các hạt được cho chuyển động bằng phương pháp thích hợp như là lăn và phương pháp tầng sôi khí. Khi polyme hóa ở trạng thái rắn được tiến hành ở áp suất giảm, áp suất ưu tiên là 1 kPa hoặc thấp hơn.

Trong phạm vi các hiệu quả của sáng chế không bị suy biến, nhựa polyeste có thể chứa các chất phụ gia khác bao gồm chất tạo màu như là thuốc nhuộm và chất màu; chất ổn định như là chất hấp thụ tia tử ngoại; chất chống tĩnh điện; chất làm chậm bắt lửa; chất hỗ trợ chất làm chậm bắt lửa; chất bôi trơn; chất dẻo hóa; và chất độn vô cơ. Hàm lượng của các chất phụ gia này trong nhựa polyeste ưu tiên là 10% theo khối lượng hoặc thấp hơn, ưu tiên hơn là 5% theo khối lượng hoặc thấp hơn.

Độ nhớt thực của polyeste được sản xuất bằng polyme hóa ở trạng thái rắn phải nằm trong khoảng 0,9 đến 1,5 dl/g. Nếu độ nhớt thực là thấp hơn 0,9 dl/g, tính chống co ngót bị suy biến, và độ bền, tính chịu va đập và độ trong suốt của vật đúc được tạo ra bị suy biến. Độ nhớt thực ưu tiên là 1,0 dl/g hoặc cao hơn, ưu tiên hơn là 1,05 dl/g hoặc cao hơn. Nếu độ nhớt thực là cao hơn 1,5 dl/g, độ nhớt nóng chảy là quá cao mà khả năng đúc nóng chảy và năng suất có thể bị suy biến. Độ nhớt thực ưu tiên là 1,4 dl/g hoặc thấp hơn, ưu tiên hơn là 1,3 dl/g hoặc thấp hơn.

Xét về mặt cải thiện thêm độ trong suốt của vật đúc được sản xuất, thời gian bán kết tinh của polyeste có chứa trong hạt nhựa polyeste được sản xuất bằng polyme hóa ở trạng thái rắn ở nhiệt độ đỉnh kết tinh ưu tiên là 30 phút hoặc lâu hơn. Thời gian bán kết tinh ưu tiên hơn là 30 phút hoặc lâu hơn. Thuật ngữ “nhiệt độ đỉnh kết tinh” như được sử dụng ở đây là đề cập đến nhiệt độ đỉnh tỏa nhiệt liên quan đến kết tinh như được đo sử dụng nhiệt lượng kế quét vi sai (DSC) đối với hạt nhựa polyeste vô định hình từ nhiệt độ môi trường (20°C) đến nhiệt độ là điểm nóng chảy của nó hoặc cao hơn (280°C) ở tốc độ 10°C/phút. Thuật ngữ, “thời gian bán kết tinh ở nhiệt độ đỉnh kết tinh” đề cập đến thời gian từ khi đạt nhiệt độ đỉnh kết tinh tới thời điểm mà giá trị calo bởi kết tinh bằng

nhệt trở thành 1/2 tổng giá trị calo, khi nhờ nhiệt lượng kế quét vi sai (DSC), hạt nhựa polyeste được gia nhiệt tới nhiệt độ là điểm nóng chảy của nó hoặc cao hơn, sau đó được làm mát nhanh tới nhiệt độ đỉnh kết tinh ở tốc độ $-50^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ và sau đó được giữ ở nhiệt độ đỉnh kết tinh để khởi đầu kết tinh đẳng nhiệt.

Xét về mặt ngăn chặn các hạt không kết dính trong khi polyme hóa ở trạng thái rắn, ưu tiên là entanpy nóng chảy tinh thể của polyeste chứa trong hạt nhựa polyeste là 20 J/g hoặc cao hơn. Entanpy nóng chảy tinh thể lớn như vậy là vì hạt được sản xuất bằng polyme hóa ở trạng thái rắn chứa polyeste được kết tinh ở nhiệt độ được nâng cao trong thời gian dài. Entanpy nóng chảy tinh thể ưu tiên hơn là 23 J/g hoặc cao hơn. Entanpy nóng chảy tinh thể thường là 60 J/g hoặc thấp hơn.

Các vật đúc khác nhau có thể được sản xuất bằng cách đúc nóng chảy các hạt nhựa polyeste được tạo ra như vậy. Phương pháp đúc có thể là, nhưng không giới hạn ở đó, được lựa chọn từ các phương pháp đúc nóng chảy khác nhau như là đúc ép đùn và đúc phun. Vật đúc nóng chảy có thể được xử lý thứ cấp thêm để tạo ra vật đúc. Trong số đó, các hạt nhựa polyeste của sáng chế có độ nhớt cao trong khi đúc nóng chảy là thích hợp để đúc ép đùn. Nhiệt độ của hợp phần nhựa trong khi đúc ép đùn ưu tiên là nằm trong khoảng từ (điểm nóng chảy của nhựa polyeste + 10°C) đến (điểm nóng chảy của nhựa polyeste + 70°C), ưu tiên hơn là nằm trong khoảng từ (điểm nóng chảy của nhựa polyeste + 10°C) đến (điểm nóng chảy của nhựa polyeste + 40°C). Ép đùn ở nhiệt độ tương đối sát với điểm nóng chảy cho phép ngăn chặn co ngót.

Bằng cách sản xuất tấm hoặc màng sử dụng hợp phần nhựa polyeste của sáng chế bằng cách đúc ép đùn như là phương pháp khuôn T và phương pháp thổi phồng, tấm hoặc màng chất lượng cao có thể được sản xuất với năng suất cao mà không có sự co ngót, thu hẹp bề rộng, rung màng hoặc các nguyên liệu chưa nóng chảy. Hơn nữa, xử lý thứ cấp như là tạo hình bằng nhiệt sử dụng tấm hoặc màng thu được như vậy có thể tạo ra vật đúc mong muốn với độ co ngót nhỏ và mức độ kết tinh tốt trong khi đúc vật đúc rút sâu hoặc vật đúc cỡ lớn và có thay đổi độ dày ít hoặc hóa trắng và khả năng đúc tốt trong quá trình tác động ngoại lực như hút chân không hoặc áp dụng nén khí.

Trong số các phương pháp đúc ép đùn, đúc thổi ép đùn là đặc biệt thích hợp để sử dụng các hạt nhựa polyeste của sáng chế. Không có hạn chế nào về phương pháp đúc thổi ép đùn, mà có thể được tiến hành như là đúc thổi ép

đùn đã biết. Chẳng hạn, các hạt nhựa polyeste của sáng chế có thể được ép đùn nóng chảy để tạo ra phôi hình trụ, và phôi này ở trạng thái mềm được kẹp giữa khuôn đúc thổi và được thổi phồng bằng cách thổi không khí để tạo ra hình dạng rỗng được định trước. Bằng cách sử dụng các hạt nhựa polyeste của sáng chế, phôi có thể được ép đùn có đặc tính co ngót tốt và vật đúc rỗng có thể được sản xuất với năng suất cao.

Vật đúc được tạo ra như vậy có độ trong suốt, vẻ bề ngoài, sắc thái màu và độ bền cơ học tuyệt vời, đặc biệt là tính chịu va đập. Hơn nữa, là tuyệt vời về các đặc tính khác như là đặc tính ngăn khí, đặc tính ngăn mùi, tính chống ẩm và tính chịu hóa học, như vậy nó có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng khác nhau. Hơn nữa, có thể tạo ra vật đúc có cấu trúc cán mỏng cùng với các nhựa dẻo nhiệt.

Cũng được ưu tiên là các hạt nhựa polyeste, trong đó các đơn vị axit dicarboxylic trong polyeste chủ yếu bao gồm các đơn vị axit terephthalic; các đơn vị diol trong polyeste chủ yếu bao gồm các đơn vị etylen glycol, và các đơn vị xyclohexandimetanol hoặc các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit; tính theo tổng các đơn vị diol, hàm lượng của các đơn vị etylen glycol từ 75 đến 98% mol, và hàm lượng của các đơn vị xyclohexandimetanol và các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit là từ 2 đến 25% mol; nhựa polyeste chứa các thành phần có nguồn gốc từ este đa hóa trị là từ 0,005 đến 0,04% theo khối lượng; este đa hóa trị là este carboxylic của rượu trihydric hoặc rượu bậc cao hơn; axit carboxylic có nhóm phenol không tự do; và polyeste có độ nhớt thực là 0,9 đến 1,5 dl/g, entanpy nóng chảy tinh thể là 20 J/g hoặc cao hơn và thời gian bán kết tinh là 30 phút hoặc cao hơn. Vật đúc được tạo ra sử dụng các hạt nhựa polyeste này có độ trong suốt đặc biệt tuyệt vời.

Polyeste chủ yếu bao gồm các đơn vị axit dicarboxylic phần lớn gồm các đơn vị axit terephthalic; các đơn vị etylen glycol; các đơn vị diol phần lớn gồm các đơn vị xyclohexandimetanol hoặc các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit; và các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị. Sự cấu thành của mỗi loại trong số các đơn vị axit dicarboxylic, đơn vị diol và các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là như được mô tả cho các hạt cơ bản.

Hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị trong nhựa polyeste là 0,005 đến 0,04% theo khối lượng. Hàm lượng của các đơn vị có

nguồn gốc từ este đa hóa trị ưu tiên là 0,03% theo khối lượng hoặc thấp hơn, ưu tiên hơn là 0,02% theo khối lượng hoặc thấp hơn.

Tổng hàm lượng của các đơn vị axit terephthalic, các đơn vị etylen glycol, các đơn vị xyclohexandimetanol, các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit và các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị trong polyeste ưu tiên là 80% mol hoặc cao hơn, ưu tiên hơn là 90% mol hoặc cao hơn, ưu tiên nữa là 95% mol hoặc cao hơn tính theo toàn bộ các đơn vị cấu trúc trong polyeste.

Polyeste có thể chứa, nếu cần, các đơn vị hợp chất hai chức không phải là các đơn vị axit terephthalic, các đơn vị etylen glycol, các đơn vị xyclohexandimetanol, các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit và các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị. Hàm lượng của các đơn vị hợp chất hai chức khác (khi hai loại đơn vị hoặc nhiều hơn có mặt, tổng của chúng) ưu tiên là 20% mol hoặc thấp hơn, ưu tiên hơn là 10% mol hoặc thấp hơn, ưu tiên nữa là 5% mol hoặc thấp hơn tính theo toàn bộ các đơn vị cấu trúc cấu thành polyeste. Các đơn vị hợp chất hai chức khác mà có thể được chứa trong polyeste có thể được lựa chọn từ các loại được chứa trong polyeste trong các hạt cơ bản được mô tả ở trên.

Trong phạm vi các hiệu quả của sáng chế không bị suy biến, polyeste có thể chứa các đơn vị hợp chất đa chức không phải là các đơn vị axit terephthalic, các đơn vị etylen glycol, các đơn vị xyclohexandimetanol, các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị và các đơn vị hợp chất hai chức khác được mô tả ở trên. Hàm lượng của các đơn vị hợp chất hai chức khác (khi hai loại đơn vị hoặc nhiều hơn có mặt, tổng của chúng) ưu tiên là 0,04% theo khối lượng hoặc thấp hơn, ưu tiên hơn là 0,02% theo khối lượng hoặc thấp hơn, ưu tiên nữa là về cơ bản không có tính theo toàn bộ các đơn vị cấu trúc trong polyeste. Các đơn vị hợp chất hai chức khác có thể được lựa chọn từ các loại được chứa trong polyeste trong các hạt cơ bản được mô tả ở trên.

Polyeste có thể chứa, nếu cần, các đơn vị hợp chất đơn chức khác có nguồn gốc từ ít nhất một hợp chất đơn chức được lựa chọn từ axit monocarboxylic không phải là axit carboxylic có nhóm phenol không tự do, rượu một lần và dẫn xuất tạo ra este của chúng. Khi polyeste chứa các đơn vị hợp chất đơn chức khác như vậy, hàm lượng của các đơn vị hợp chất đơn chức

khác (khi hai loại đơn vị hoặc nhiều hơn có mặt, tổng của chúng) ưu tiên là 1% mol hoặc thấp hơn, ưu tiên hơn là 0,5% mol hoặc thấp hơn tính theo toàn bộ các đơn vị cấu trúc trong polyeste. Các đơn vị hợp chất đơn chức khác có thể được lựa chọn từ các loại được chứa trong polyeste trong hạt cơ bản được mô tả ở trên.

Thời gian bán kết tinh ở nhiệt độ đỉnh kết tinh của polyeste được chứa trong các hạt nhựa polyeste phải là 30 phút hoặc dài hơn. Nếu thời gian bán kết tinh là ngắn hơn 30 phút, độ trong suốt của vật đúc được tạo ra bị suy biến. Thời gian bán kết tinh ưu tiên hơn là 40 phút hoặc dài hơn. Định nghĩa và khoảng ưu tiên của thời gian bán kết tinh là như được mô tả cho các hạt cơ bản.

Entanpy nóng chảy tinh thể của polyeste được chứa trong hạt nhựa polyeste phải là 20 J/g hoặc cao hơn. Entanpy nóng chảy tinh thể ưu tiên là 23 J/g hoặc cao hơn trong khi thông thường là 60 J/g hoặc thấp hơn.

Độ nhớt thực của polyeste phải nằm trong khoảng từ 0,9 đến 1,5 dl/g. Độ nhớt thực của polyeste ưu tiên là 1,0 dl/g hoặc cao hơn, ưu tiên hơn là 1,05 dl/g hoặc cao hơn trong khi ưu tiên là 1,4 dl/g hoặc thấp hơn, ưu tiên hơn là 1,3 dl/g hoặc thấp hơn.

Trong phạm vi các hiệu quả của sáng chế không bị suy biến, nhựa polyeste có thể chứa các chất phụ gia khác bao gồm chất tạo màu như là thuốc nhuộm và chất màu; chất ổn định như là chất hấp thụ tia tử ngoại; chất chống tĩnh điện; chất làm chậm bắt lửa; chất hỗ trợ chất làm chậm bắt lửa; chất bôi trơn; chất dẻo hóa; và chất độn vô cơ. Hàm lượng của các chất phụ gia này trong nhựa polyeste ưu tiên là 10% theo khối lượng hoặc thấp hơn, ưu tiên hơn là 5% theo khối lượng hoặc thấp hơn.

Phương pháp sản xuất hạt nhựa polyeste có thể ưu tiên là, nhưng không giới hạn ở đó, phương pháp được mô tả ở trên để sản xuất các hạt cơ bản bao gồm polyme hóa ngưng tụ axit terephthalic, etylen glycol, hoặc xyclohexandimetanol hoặc sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, và este đa hóa trị bằng cách khuấy trộn nóng chảy; cắt sản phẩm để tạo ra các hạt trung gian; và sau đó tiến hành polyme hóa ở trạng thái rắn cho các hạt trung gian.

Khi chất chống tạo màu được sử dụng trong polyme hóa ngưng tụ, các hợp chất axit phosphoric bao gồm axit phosphorơ hoặc các este của chúng có thể được sử dụng một mình hoặc kết hợp hai hoặc nhiều loại. Các ví dụ về hợp chất axit phosphoric bao gồm axit phosphorơ, các este axit phosphorơ, axit

phosphoric, trimetyl phosphat và triphenyl phosphat. Lượng của chất chống tạo màu ưu tiên là nằm trong khoảng 80 đến 1000 ppm tính theo tổng lượng của thành phần axit dicarboxylic và thành phần dieste. Hơn nữa, để ngăn chặn sự tạo màu của polyeste do sự phân hủy nhiệt, ưu tiên là bổ sung hợp chất coban như là coban axetat. Lượng của nó ưu tiên là nằm trong khoảng 100 đến 1000 ppm tính theo tổng lượng của thành phần axit dicarboxylic và thành phần dieste.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dựa vào các Ví dụ, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở các Ví dụ này theo bất kỳ cách nào.

(1) Độ nhớt thực

Độ nhớt thực của polyeste được đo ở nhiệt độ 30°C trong hỗn hợp khối lượng tương đương của phenol và tetracloetan là dung môi.

(2) Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g), entanpy nóng chảy tinh thể (ΔH_m) và thời gian bán kết tinh

Đối với polyeste (hạt sau khi polyme hóa ở trạng thái rắn), nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) và entanpy nóng chảy tinh thể (ΔH_m) được xác định bằng nhiệt lượng kế quét vi sai (loại TA Q2000 sản xuất bởi TA instruments) ở tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút. Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) được tính toán từ dữ liệu thu được trong hệ thống thử nghiệm mà mẫu được gia nhiệt từ nhiệt độ môi trường (20°C) đến 280°C ở tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút và sau đó làm mát nhanh tới 20°C ở tốc độ làm mát là -50°C/phút để tạo ra hạt vô định hình, mà sau đó được gia nhiệt ở tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút.

Sử dụng nhiệt lượng kế quét vi sai (loại TA Q2000 được sản xuất bởi TA instruments), polyeste (hạt sau khi polyme hóa ở trạng thái rắn) được gia nhiệt từ nhiệt độ môi trường (20°C) đến 280°C ở tốc độ gia nhiệt 10°C/phút và sau đó làm mát nhanh đến 20°C ở tốc độ làm mát -50 °C/phút để tạo ra hạt vô định hình mà sau đó được gia nhiệt lần nữa đến nhiệt độ là điểm nóng chảy của nó hoặc cao hơn (280°C) ở tốc độ gia nhiệt 10°C/phút. Từ đường cong được tạo ra bằng cách vẽ đồ thị giá trị calo cho nhiệt độ, nhiệt độ đỉnh tỏa nhiệt liên quan đến kết tinh (nhiệt độ đỉnh kết tinh) được xác định. Sau đó, polyeste nóng chảy ở 280°C được làm mát nhanh tới nhiệt độ đỉnh nêu trên ở tốc độ làm mát là -50°C/phút và sau đó được giữ ở nhiệt độ đỉnh kết tinh để bắt đầu kết tinh đẳng nhiệt. Từ đường cong được tạo ra bằng cách vẽ đồ thị giá trị calo tích lũy theo thời gian, thời gian từ khi đạt nhiệt độ đỉnh kết tinh đến mốc thời gian mà giá trị

calo bởi kết tinh đẳng nhiệt trở thành 1/2 tổng giá trị calo được xác định là thời gian bán kết tinh (giây). FIG.1 thể hiện phương pháp xác định thời gian bán kết tinh.

(3) Màu sắc nhựa (giá trị b)

Màu sắc nhựa (giá trị b) của hạt nhựa polyeste được xác định sử dụng thiết bị đo chênh lệch màu sắc “ZE-2000” được sản xuất bởi Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. theo ASTM-D2244 (hệ thống thang màu 2).

(4) Áp lực nhựa

Sử dụng thiết bị đúc thổi ép đùn (“loại MSE-40E” được sản xuất bởi Tahara Machinery Ltd.), vật chứa dạng chai trong suốt có thể tích 220 mL (27,5 g +/- 0,5 g) được đúc thổi ép đùn ở nhiệt độ xylanh cực đại là 290°C, nhiệt độ khối vuông là 250°C, chu kỳ đúc là 15 giây, tốc độ quay quay trục vít là 22 rpm và nhiệt độ đúc là 20°C. Áp lực nhựa trên khuôn trong khi đúc chai được đo.

(5) Tính chịu va đập

Trong vật chứa rỗng polyeste được cho vào 220 mL nước, và vật chứa được bịt kín bằng nắp có ren. Vật chứa được thả lặp lại trên bề mặt bê tông từ độ cao 1,5 m đến khi vật chứa rỗng bị vỡ. Tính chịu va đập được đánh giá từ số lần thả đến thời điểm vật chứa rỗng bị vỡ.

Ví dụ 1

[Polyme hóa nóng chảy]

Huyền phù đặc gồm 100,0 phần theo khối lượng của axit terephthalic, 38,1 phần theo khối lượng của etylen glycol và 13,0 phần theo khối lượng của xyclohexan-1,4-dimetanol [CHDM, tỷ lệ trộn của dạng cis so với dạng trans (cis/trans) là 30/70] được tạo ra, và bổ sung 0,012 phần theo khối lượng germani dioxit, 0,012 phần theo khối lượng của axit phosphorơ và 0,043 phần theo khối lượng của coban axetat vào huyền phù đặc. Huyền phù đặc này được gia nhiệt ở nhiệt độ 250°C ở áp suất tăng (áp suất tuyệt đối: 0,25 MPa) để khởi đầu este hóa để tạo ra polyme thấp. Sau đó, polyme thấp thu được được chuyển sang bồn đa ngưng tụ. Bổ sung 0,024 phần theo khối lượng của pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] là este đa hóa trị và 0,048 phần theo khối lượng của 3,9-bis(2,6-di-tert-butyl-4-metylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5,5]undecan là chất chống tạo màu vào 100 phần theo khối lượng của polyme thấp. Polyme thấp được đa ngưng tụ nóng chảy ở nhiệt độ 280°C ở áp suất giảm

là 1 hPa để tạo ra nhựa polyeste có độ nhớt thực là 0,70 dl/g. Nhựa polyeste thu được được ép đùn ra từ vòi là dạng dải, sau đó được làm mát trong nước và được cắt thành các hình trụ (đường kính: khoảng 2,5 mm, độ dài: khoảng 2,5 mm), tức là, các hạt trung gian của nhựa polyeste.

[Kết tinh các hạt trung gian]

Các hạt trung gian của nhựa polyeste được sản xuất như vậy được nạp vào thiết bị polyme hóa ở trạng thái rắn lẫn chân không và được sấy ở 1 hPa và 90°C trong 24 giờ, và sau đó ở 160°C trong 10 giờ, để khởi đầu kết tinh.

[Polyme hóa ở trạng thái rắn]

Tiếp sau bước kết tinh ở trên, polyme hóa ở trạng thái rắn được tiến hành ở 1 hPa và 200°C trong 38 giờ để tạo ra các hạt nhựa polyeste (các hạt polyme hóa ở trạng thái rắn) chứa polyeste được copolyme hóa. Độ nhớt thực của polyeste được copolyme hóa được đo như được mô tả ở trên là 1,15 dl/g. Giá trị b của các hạt polyme hóa ở trạng thái rắn thu được được đo như được mô tả ở trên là -1,10. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa này được xác định bởi phổ $^1\text{H-NMR}$ (thiết bị: JEOL Ltd., “loại JNM-GX-500”, dung môi: axit trifloaxetic được đêteri hóa), thể hiện các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : các đơn vị 1,4-xyclohexandimetanol : dietylen glycol = 100,0 : 82,8 : 14,2 : 3,0 (tỷ lệ mol) và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,025% theo khối lượng. Các hạt nhựa polyeste được đo về T_g , ΔH_m và thời gian bán kết tinh của polyeste được copolyme hóa sử dụng nhiệt lượng kế quét vi sai như được mô tả ở trên, và các kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

[Sản xuất chai thổi ép đùn bằng cách đúc]

Sử dụng các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả ở trên, chai hình trụ được sản xuất như được mô tả trong “mục (4) Áp lực nhựa”. Ở đây, áp lực nhựa là 21,2 MPa. Độ trong suốt của miệng của chai hình trụ thu được được đánh giá bằng mắt. Chai hình trụ được đánh giá như được mô tả trong “mục (5) Tính chịu va đập”. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 2

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 1, ngoại trừ rằng các lượng của este đa hóa trị và chất chống tạo màu tương ứng là 0,009 phần theo khối lượng và 0,019 phần theo khối lượng, tính theo 100 phần theo khối lượng của polyme thấp. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai

hình trụ. Đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : các đơn vị 1,4-xyclohexandimetanol : dietylen glycol = 100,0 : 82,6 : 14,5 : 2,9 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,010% theo khối lượng.

Ví dụ 3

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 1, ngoại trừ rằng chất chống tạo màu không được bổ sung vào polyme thấp. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai hình trụ. Đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : các đơn vị 1,4-xyclohexandimetanol : dietylen glycol = 100,0 : 80,9 : 16,0 : 3,1 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,025% theo khối lượng.

Ví dụ 4

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 1, ngoại trừ rằng lượng của este đa hóa trị là 0,005 phần theo khối lượng tính theo 100 phần theo khối lượng của polyme thấp và chất chống tạo màu không được bổ sung vào polyme thấp. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai hình trụ. Đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : các đơn vị 1,4-xyclohexandimetanol : dietylen glycol = 100,0 : 83,2 : 14,0 : 2,8 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,005% theo khối lượng.

Ví dụ 5

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 1, ngoại trừ rằng huyền phù đặc gồm 100,0 phần theo khối lượng của axit terephthalic, 35,5 phần theo khối lượng của etylen glycol và 18,3 phần theo khối lượng của xyclohexan-1,4-dimetanol được sử dụng, lượng của este đa hóa trị là 0,009 phần theo khối lượng tính theo 100 phần theo khối lượng của polyme thấp, và chất chống tạo màu không được bổ sung vào polyme thấp. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai hình trụ. Đánh giá về các chai này được tiến

hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : các đơn vị 1,4-xyclohexandimetanol : dietylen glycol = 100,0 : 77,1 : 20,0 : 2,9 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị 0,010% theo khối lượng.

Ví dụ 6

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 5, ngoại trừ rằng huyền phù đặc gồm 100,0 phần theo khối lượng của axit terephthalic, 42,3 phần theo khối lượng của etylen glycol và 4,6 phần theo khối lượng của xyclohexan-1,4-dimetanol được sử dụng. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai hình trụ. Đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : các đơn vị 1,4-xyclohexandimetanol : dietylen glycol = 100,0 : 92,0 : 5,0 : 3,0 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,010% theo khối lượng.

Ví dụ 7

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 5, ngoại trừ rằng huyền phù đặc gồm 100,0 phần theo khối lượng của axit terephthalic, 38,1 phần theo khối lượng của etylen glycol và 13,0 phần theo khối lượng của xyclohexan-1,4-dimetanol được sử dụng và thời gian polyme hóa ở trạng thái rắn là 100 giờ. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai hình trụ. Đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : các đơn vị 1,4-xyclohexandimetanol : dietylen glycol = 100,0 : 83,1 : 14,0 : 2,9 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,010% theo khối lượng.

Ví dụ 8

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 5, ngoại trừ rằng huyền phù đặc gồm 100,0 phần theo khối lượng của axit terephthalic, 38,1 phần theo khối lượng của etylen glycol và 13,0 phần theo khối lượng của xyclohexan-1,4-dimetanol được sử dụng và thời gian polyme hóa ở trạng thái rắn là 18 giờ. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai hình trụ.

Đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : các đơn vị 1,4-xyclohexandimetanol : dietylen glycol = 100,0 : 83,1 : 14,0 : 2,9 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,010% theo khối lượng.

Ví dụ 9

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 1, ngoại trừ rằng huyền phù đặc gồm 100,0 phần theo khối lượng của axit terephthalic, 42,6 phần theo khối lượng của etylen glycol và 11,4 phần theo khối lượng của sản phẩm cộng 2 mol bisphenol A-etylen oxit. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai hình trụ. Đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : các đơn vị sản phẩm cộng 2 mol bisphenol A-etylen oxit : dietylen glycol = 100,0 : 92,1 : 5,0 : 2,9 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,010% theo khối lượng.

Ví dụ 10

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 1, ngoại trừ rằng huyền phù đặc gồm 100,0 phần theo khối lượng của axit terephthalic, 43,5 phần theo khối lượng của etylen glycol và 6,85 phần theo khối lượng của sản phẩm cộng 2 mol bisphenol A-etylen oxit. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai hình trụ. Đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : các đơn vị sản phẩm cộng 2 mol bisphenol A-etylen oxit : dietylen glycol = 100,0 : 94,1 : 3,0 : 2,9 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,010% theo khối lượng.

Ví dụ so sánh 1

Các hạt trung gian được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 1. Các hạt trung gian được sản xuất được đo về nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh và màu sắc nhựa. Hơn nữa, các hạt trung gian được đúc ép đùn/thổi như được mô tả trong Ví dụ 1. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành các hạt trung gian là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị

etylen glycol : các đơn vị 1,4-xyclohexandimetanol : dietylen glycol = 100,0 : 82,9 : 14,2 : 2,9 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,025% theo khối lượng. Mặc dù các hạt trung gian được đưa đi đúc thổi ép đùn, sự co ngót của phôi xảy ra và vật chứa như vậy không được tạo ra.

Ví dụ so sánh 2

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 1, ngoại trừ rằng lượng của este đa hóa trị là 0,048 phần theo khối lượng tính theo 100 phần theo khối lượng của polyme thấp và chất chống tạo màu không được bổ sung cho polyme thấp. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai hình trụ. Đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : các đơn vị 1,4-xyclohexandimetanol : dietylen glycol = 100,0 : 82,8 : 14,2 : 3,0 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,050% theo khối lượng.

Ví dụ so sánh 3

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 1, ngoại trừ rằng este đa hóa trị hoặc chất chống tạo màu không được bổ sung cho polyme thấp. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai hình trụ. Đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : 1,4-xyclohexandimetanol : dietylen glycol = 100,0 : 82,2 : 15,0 : 2,8 (tỷ lệ mol). Mặc dù các hạt nhựa polyeste (được polyme hóa ở trạng thái rắn các hạt) được đưa đi đúc thổi ép đùn, co ngót của phôi xảy ra và vật chứa như vậy không được tạo ra.

Ví dụ so sánh 4

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 1, ngoại trừ rằng huyền phù đặc gồm 92,0 phần theo khối lượng của axit terephthalic, 8,0 phần theo khối lượng của axit isophthalic (IPA) và 44,4 phần theo khối lượng của etylen glycol được sử dụng và lượng của este đa hóa trị là 0,009 phần theo khối lượng tính theo 100 phần theo khối lượng của polyme thấp. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai hình trụ. Đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị

axit terephthalic : các đơn vị axit isophthalic : các đơn vị etylen glycol : dietylen glycol = 92,0 : 8,0 : 96,9 : 3,1 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,010% theo khối lượng.

Ví dụ so sánh 5

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 1, ngoại trừ rằng huyền phù đặc gồm 100,0 phần theo khối lượng của axit terephthalic, 38,1 phần theo khối lượng của etylen glycol và 8,32 phần theo khối lượng của 1,4-butanediol (BD) được sử dụng, và lượng của este đa hóa trị là 0,009 phần theo khối lượng tính theo 100 phần theo khối lượng của polyme thấp. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai hình trụ. Đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : 1,4-butanediol : dietylen glycol = 100,0 : 83,0 : 14,0 : 3,0 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,010% theo khối lượng.

Ví dụ so sánh 6

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ 1, ngoại trừ rằng este đa hóa trị không được bổ sung. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai hình trụ. Đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : 1,4-xyclohexandimetanol : dietylen glycol = 100,0 : 80,0 : 17,0 : 3,0 (tỷ lệ mol). Mặc dù các hạt nhựa polyeste (được polyme hóa ở trạng thái rắn các hạt) được đưa đi đúc thổi ép đùn, sự co ngót của phôi xảy ra và vật chứa như vậy không được tạo ra.

Ví dụ so sánh 7

Huyền phù đặc gồm 100,0 phần theo khối lượng của axit terephthalic và 44,8 phần theo khối lượng của etylen glycol được tạo ra, và bổ sung 0,010 phần theo khối lượng của germani dioxit, 0,010 phần theo khối lượng của axit phosphor và 0,010 phần theo khối lượng của coban axetat vào huyền phù đặc. Huyền phù đặc này được gia nhiệt ở nhiệt độ 250°C ở áp suất tăng (áp suất tuyệt đối: 2,5 kg/cm²) để este hóa đến mức độ este hóa là 95%, tạo ra polyme thấp. Sau đó, polyme thấp thu được được chuyển sang bồn đa ngưng tụ với thể tích 5 m³ và được đa ngưng tụ nóng chảy ở nhiệt độ 270°C ở áp suất giảm là 0,1 Torr

(xấp xỉ 0,0133 kPa) để tổng hợp polyeste có độ nhớt thực là 0,70 dl/g. Polyeste thu được được ép đùn ra từ vòi là dạng dải, mà sau đó được làm mát và được cắt thành các hình trụ (đường kính: khoảng 2,5 mm, độ dài: khoảng 2,5 mm), để tạo ra các hạt polyeste (A).

Huyền phù đặc gồm 100,0 phần theo khối lượng của axit terephthalic, 17,8 phần theo khối lượng của etylen glycol và 62,5 phần theo khối lượng của 1,4-xyclohexandimetanol (tỷ lệ trộn cis : trans = 30 : 70) được tạo ra, và bổ sung 0,015 phần theo khối lượng của germani dioxit, 0,010 phần theo khối lượng của axit phosphor và 0,010 phần theo khối lượng của coban axetat vào huyền phù đặc. Huyền phù đặc này được gia nhiệt ở nhiệt độ 250°C ở áp suất tăng (áp suất tuyệt đối: 2,5 kg/cm²) để este hóa tới mức độ este hóa là 95%, tạo ra polyme thấp. Sau đó, polyme thấp thu được được chuyển sang bồn đa ngưng tụ có thể tích 5m³ và được đa ngưng tụ nóng chảy ở nhiệt độ 270°C ở áp suất giảm là 0,1 Torr (xấp xỉ 0,0133 kPa) để tổng hợp polyeste có độ nhớt thực là 0,70 dl/g. Polyeste thu được được ép đùn ra từ vòi là dạng dải, mà sau đó được làm mát và được cắt thành các hình trụ (đường kính: khoảng 2,5 mm, độ dài: khoảng 2,5 mm), để tạo ra các hạt polyeste (B).

Các hạt polyeste (A) và polyeste (B) thu được ở trên được phối trộn theo tỷ lệ khối lượng (A/B) là 70/30, và 0,024 phần theo khối lượng của pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] là este đa hóa trị và 0,048 phần theo khối lượng của 3,9-bis(2,6-di-tert-butyl-4-metylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5,5]undecan là chất chống tạo màu tính theo 100 phần theo khối lượng của tổng polyeste (A) và polyeste (B) được bổ sung. Hỗn hợp được trộn sơ bộ và sau đó được cấp vào máy ép đùn trục vít kép (Toshiba Machine Co., Ltd., “TEM-48SS”). Thiết lập máy ép đùn ở nhiệt độ xy lạnh là 330°C và nhiệt độ khuôn là 320°C, hỗn hợp được khuấy trộn nóng chảy và được ép đùn ở áp suất chân không đầu ra là 700 mmHg (áp suất tuyệt đối: 60 mmHg) và ở tốc độ ép đùn là 150 kg/giờ là dạng dải. Nhiệt độ của nhựa nóng chảy được đo trực tiếp ở cửa ra khuôn máy ép đùn bằng nhiệt kế, và là 332°C. Dải được ép đùn được làm mát ngay trong nước và được cắt thành các hình trụ (đường kính: khoảng 2,5 mm, độ dài: khoảng 2,5 mm) để tạo ra các hạt trung gian làm từ hợp phần nhựa polyeste.

Các hạt trung gian của nhựa hợp phần polyeste thu được như vậy

được nạp vào thiết bị polyme hóa ở trạng thái rắn lẫn chân không và được sấy ở 90°C ở áp suất giảm là 0,01 Torr (xấp xỉ 0,00133 kPa) trong 24 giờ, và sau đó được kết tinh ở 160°C trong 10 giờ.

Tiếp theo kết tinh, các hạt được polyme hóa ở trạng thái rắn ở 200°C ở áp suất giảm là 0,01 Torr (xấp xỉ 0,00133 kPa) trong 38 giờ, để tạo ra các hạt polyme hóa ở trạng thái rắn làm từ hợp phần nhựa polyeste. Các hạt thu được như vậy được sử dụng để tạo ra chai hình trụ. Sau đó, đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : các đơn vị 1,4-xyclohexandimetanol : dietylen glycol = 100,0 : 82,8 : 14,2 : 3,0 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,025% theo khối lượng.

Ví dụ so sánh 8

Các hạt nhựa polyeste được sản xuất như được mô tả trong Ví dụ so sánh 7, ngoại trừ rằng polyeste (B) được sản xuất sử dụng huyền phù đặc gồm 100,0 phần theo khối lượng của axit terephthalic, 37,3 phần theo khối lượng của etylen glycol và 31,8 phần theo khối lượng của sản phẩm cộng 2 mol bisphenol A-etylen oxit. Sau đó, các hạt được sử dụng để sản xuất chai hình trụ. Đánh giá về các chai này được tiến hành. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 1. Tỷ lệ của các thành phần monome cấu thành polyeste được copolyme hóa thu được là các đơn vị axit terephthalic : các đơn vị etylen glycol : các đơn vị sản phẩm cộng 2 mol bisphenol A-etylen oxit : dietylen glycol = 100,0 : 92,0 : 5,0 : 3,0 (tỷ lệ mol), và hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ este đa hóa trị là 0,010% theo khối lượng.

[Bảng 1]

[Đang r]	Polyeste được copolyme hóa				Hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ polyeste ²⁾ (% theo khối lượng)	Hàm lượng chất chống tạo màu ²⁾ (% theo khối lượng)	Độ nhớt thực (dlg ⁻¹)	Tg (°C)	Thời gian bán kết tinh (phút)	ΔHm (Jg ⁻¹)	Màu sắc nhựa (giá trị b)	Vật chứa rộng		
	Các đơn vị etylen glycol ¹⁾ (% mol)	Các đơn vị dietylen glycol ¹⁾ (% mol)	Thành phần copolyme hóa									Áp lực nhựa (MPa)	Số lần thả	Độ trong suốt của miệng
			Loại	Lượng copolyme hóa ¹⁾ (% mol)										
Ví dụ 1	82,8	3,0	CHDM	14,2	0,025	0,050	1,15	76	>120	40	-1,1	21,2	17	trong suốt
Ví dụ 2	82,6	2,9	CHDM	14,5	0,010	0,020	1,15	75	>120	40	0,1	19,8	24	trong suốt
Ví dụ 3	80,9	3,1	CHDM	16,0	0,025	0	1,15	76	>120	40	0,2	21,7	17	trong suốt
Ví dụ 4	83,2	2,8	CHDM	14,0	0,005	0	1,15	75	>120	40	0,5	18,0	24	trong suốt
Ví dụ 5	77,1	2,9	CHDM	20,0	0,010	0	1,15	76	>120	30	0,8	18,0	27	trong suốt
Ví dụ 6	92,0	3,0	CHDM	5,0	0,010	0	1,15	75	40	45	0,2	21,0	13	trong suốt
Ví dụ 7	83,1	2,9	CHDM	14,0	0,010	0	1,40	75	>120	45	3,0	23,0	25	trong suốt
Ví dụ 8	83,1	2,9	CHDM	14,0	0,010	0	0,95	75	>120	25	0,4	18,0	16	trong suốt
Ví dụ 9	92,1	2,9	EOBPA	5,0	0,010	0	1,20	81	60	45	-1,0	23,0	16	trong suốt
Ví dụ 10	94,1	2,9	EOBPA	3,0	0,010	0	1,20	80	40	48	-1,0	24,0	15	trong suốt

CHDM: cyclohexandimetanol

EOBPA: sản phẩm cộng 2 mol bisphenol A-etylen oxit

IPA: axit isophthalic

BD: 1,4-butanediol

Polyeste: pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]

Chất chống tạo màu: 3,9-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5,5]undecan

1) hàm lượng của các đơn vị diol tính theo tổng số trong polyeste được copolyme hóa

2) hàm lượng tính theo nhựa polyeste

[Bảng 1] Tiếp theo

Bảng 1] tiếp theo	Polyeste được copolyme hóa					Hàm lượng của các đơn vị có nguồn gốc từ polyeste ²⁾ (% theo khối lượng)	Hàm lượng chất chống tạo màu ²⁾ (% theo khối lượng)	Độ nhớt thực (dlg ⁻¹)	Tg (°C)	Thời gian bán kết tinh (phút)	ΔHm (Jg ⁻¹)	Màu sắc nhựa (giá trị b)	Vật chứa rỗng		
	Các đơn vị etylen glycol ¹⁾ (% mol)	Các đơn vị dietylen glycol ¹⁾ (% mol)	Thành phần copolyme hóa		Áp lực nhựa (MPa)								Số lần thả	Độ trong suốt của miệng	
			Loại	Lượng copolyme hóa ¹⁾ (% mol)											
Ví dụ so sánh 1	82,9	2,9	CHDM	14,2		0,025	0,050	0,70	76	>120	-	-2,0	7,0	-	trong suốt
Ví dụ so sánh 2	82,8	3,0	CHDM	14,2		0,050	0	1,15	76	>120	40	-1,1	23,0	4	trong suốt
Ví dụ so sánh 3	82,2	2,8	CHDM	15,0		0	0	1,15	76	>120	40	3,2	8,2	-	trong suốt
Ví dụ so sánh 4	88,9	3,1	IPA	8,0		0,010	0	1,15	76	40	40	0,3	20,0	4	trong suốt
Ví dụ so sánh 5	83,0	3,0	BD	14,0		0,010	0	1,15	70	30	42	0,2	18,0	3	trong suốt
Ví dụ so sánh 6	80,0	3,0	CHDM	17,0		0	0,050	1,15	75	>120	40	2,5	7,2	-	trong suốt
Ví dụ so sánh 7	82,8	3,0	CHDM	14,2		0,025	0,050	1,15	76	25	45	-1,0	20,3	15	hóa trắng nhẹ
Ví dụ so sánh 8	92,0	3,0	EOBPA	5,0		0,025	0,050	1,2	81	15	50	-1,0	24,0	13	hóa trắng

CHDM: cyclohexandimetanol

EOBPA: sản phẩm cộng 2 mol bisphenol A-etylen oxit

IPA: axit isophtalic

BD: 1,4-butanediol

Polyeste: pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]

Chất chống tạo màu: 3,9-bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5,5]undecan

1) hàm lượng của các đơn vị diol tính theo tổng số trong polyeste được copolyme hóa

2) hàm lượng tính theo nhựa polyeste

Các hạt nhựa polyeste của sáng chế có độ nhớt nóng chảy phù hợp, tức là, áp lực nhựa là từ 18 đến 23 MPa ở đúc thổi ép đùn và như vậy có tính chống co ngót tuyệt vời. Hơn nữa, vật đúc được sản xuất sử dụng các hạt này có tính chịu va đập tuyệt vời và sắc thái màu tuyệt vời. Mặc dù các hạt trung gian được sản xuất bởi đa ngưng tụ nóng chảy được đưa đi đúc thổi ép đùn (Ví dụ so sánh 1), nhưng sự co ngót của phôi xảy ra và do đó vật chứa không được sản xuất. Khi este đa hóa trị không được bổ sung (Ví dụ so sánh 3, 6), thì sự co ngót của phôi xảy ra và như vậy sắc thái màu của nhựa thu được là chưa tốt. Mặt khác, khi lượng của este đa hóa trị là dư (Ví dụ so sánh 2), thì tính chịu va đập của vật chứa thu được là chưa tốt. Khi copolyme hóa các thành phần là axit isophthalic (Ví dụ so sánh 4) và 1,4-butandiol (Ví dụ so sánh 5), tính chịu va đập của vật chứa thu được là chưa tốt. Khi hai loại hạt thu được bởi đa ngưng tụ bằng cách khuấy trộn nóng chảy polyme thấp được khuấy trộn nóng chảy với este đa hóa trị và sau đó được polyme hóa ở trạng thái rắn (các Ví dụ so sánh 7 và 8), độ trong suốt của vật đúc được sản xuất là chưa tốt.

Như được chứng minh trong các Ví dụ ở trên, trong đa ngưng tụ nóng chảy, bao hàm lượng được định trước của este đa hóa trị mà là este carboxylic của rượu trihydric hoặc rượu bậc cao hơn trong đó axit carboxylic có nhóm phenol không tự do cho phép cải thiện về tính chống co ngót trong khi đúc các hạt nhựa polyeste và tạo ra vật đúc có tính chịu va đập tuyệt vời và sắc thái màu tuyệt vời.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hạt nhựa polyeste được sản xuất bằng cách polyme hóa ngưng tụ axit terephtalic, etylen glycol, hoặc xyclohexandimetanol hoặc sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, và este đa hóa trị bằng cách khuấy trộn nóng chảy sau đó là polyme hóa ở trạng thái rắn, trong đó:

este đa hóa trị là este carboxylic của rượu trihydric hoặc rượu bậc cao hơn và axit carboxylic có nhóm phenol không tự do;

các đơn vị axit dicarboxylic trong polyeste phần lớn bao gồm các đơn vị axit terephtalic;

các đơn vị diol trong polyeste phần lớn bao gồm các đơn vị etylen glycol, và hoặc các đơn vị xyclohexandimetanol hoặc các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, và tính theo tổng các đơn vị diol, hàm lượng của các đơn vị etylen glycol là 75 đến 98% mol và hàm lượng của các đơn vị xyclohexandimetanol và các đơn vị có nguồn gốc từ sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit là 2 đến 25% mol;

hàm lượng của các thành phần có nguồn gốc từ este đa hóa trị trong nhựa polyeste là 0,005 đến 0,04% theo khối lượng; và

độ nhớt thực của polyeste là 0,9 đến 1,5 dl/g.

2. Vật đúc được sản xuất bằng cách đúc thổi ép đùn các hạt theo điểm 1.

3. Phương pháp sản xuất các hạt nhựa polyeste theo điểm 1, bao gồm bước polyme hóa ngưng tụ axit terephtalic, etylen glycol, hoặc xyclohexandimetanol hoặc sản phẩm cộng bisphenol A-etylen oxit, và este đa hóa trị bằng cách khuấy trộn nóng chảy; bước cắt sản phẩm để tạo ra các hạt trung gian; và sau đó tiến hành polyme hóa ở trạng thái rắn các hạt trung gian.

[FIG.1]

