

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49036

004c 69/82

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 14

Zgłoszono: 21.XI.1962 (P 100 125)

MKP C 07 c

Pierwszeństwo: 23.XII.1961 Niemiecka
Republika Federalna

UKD

Opublikowano: 5.II.1965



Właściciel patentu: Chemische Werke Witten G. m. b. H. Witten/Ruhr,
Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania ftalanów poliglikoli etylenowych albo mieszanych poliestrów zawierających te związki

1

Tereftalan poliglikolu etylenowego stosowany jako materiał wyjściowy do wyrobu włókien poliestrowych, otrzymuje się jak wiadomo przez alkoholizację na przykład estru dwumetylowego kwasu tereftalowego za pomocą glikolu etylenowego. Sposób ten polega na dwóch kolejno po sobie następujących reakcjach chemicznych.

Na alkoholizację tereftalanu dwumetylowego z glikolem etylenowym do estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu tereftalowego, przy czym należy stosować nadmiar glikolu etylenowego. Po oddestylowaniu metanolu uzyskuje się roztwór estru glikolu etylenowego w glikolu etylenowym.

Następnie roztwór glikolowy estru glikolu etylenowego uwalnia się od wolnego glikolu etylenowego przez destylację, przy czym następuje kondensacja z odszczepieniem jednej cząsteczki związanego glikolu etylenowego na jedną cząsteczkę kwasu tereftalowego. Dopiero po oddestylowaniu nadmiaru glikolu etylenowego i jednego mola glikolu etylenowego przyłączonego do kwasu tereftalowego podczas alkoholizacji, uzyskuje się jako pożądaną produkt końcowy tereftalan poliglikolu etylenowego.

Ten znany sposób ma jednak poważną wadę, ze względu na to, że kwas tereftalowy otrzymywany w stanie technicznym zawiera zanieczyszczenia, więc nie może być stosowany bezpośrednio do reakcji z glikolem etylenowym, lecz wymaga

2

wpierw oczyszczenia poprzez przemianę w ester dwumetylowy kwasu tereftalowego. Użycie tereftalanu dwumetylowego zamiast wolnego kwasu tereftalowego wymaga stosowania 30% balastu w postaci metanolu, co stanowi poważne pomniejszenie korzyści wyżej wymienionych. Powyższy balast wymaga stosowania pojemniejszej aparatury, powoduje koszty transportowe, jak również zużycie energii cieplnej przy dalszej przeróbce. Dalsza trudność wynika z tego, że odzyskiwanie i przygotowanie metanolu, otrzymywanego przy alkoholizacji, nastręcza poważne kłopoty. Przeestryfikowania tereftalanu dwumetylowego nie można dokonać — jak to wynika z teorii — za pomocą tylko jednej cząsteczki glikolu etylenowego, lecz wymaga dla wytworzenia monomeru stosowania znacznego nadmiaru glikolu etylenowego. Połączone jest to z poważnym dodatkowym nakładem materiału, przestrzni, czasu i energii.

Przeestryfikowanie tereftalanu dwumetylowego z glikolem etylenowym wymaga również stosowania katalizatorów, których obecność nie zawsze działa na polikondensację w sposób pożądaną, tak iż zachodzi konieczność użycia albo dodatkowej ilości katalizatora lub stosowania innych katalizatorów do polikondensacji. Powoduje to łatwo zabarwienie polikondensatu i wywołuje reakcje uboczne z wytworzeniem eterów glikolowych, znacznie obniżających jakość wytworzonego poliestru.

Znane jest estryfikowanie czystego kwasu tereftalowego wprost z glikolem etylenowym z zastosowaniem odpowiednich bardzo skutecznych katalizatorów. Wyniki nie są jednak zadowalające, ponieważ wskutek koniecznych energicznych warunków reakcji, uzyskuje się produkty końcowe o niezadawalającej jakości. Należy przeto przewidywać, że estryfikacja kwasu tereftalowego w sposób wyżej opisany nastąpi przy stosowaniu w skali wielkoprzemysłowej poważne trudności.

Wytwarzanie monomeru z jednej cząsteczki kwasu tereftalowego i jednej cząsteczki glikolu etylenowego, który wydaje się być szczególnie przydatnym jako materiał wyjściowy do wyrobu poliestrów wymienionego rodzaju, a który wystarczy tylko jeszcze do polikondensacji, stwarza poważne trudności, których dotychczas nie udało się pokonać w skali wielkoprzemysłowej. Monoester- β -hydroksyetylowy wykazuje niekorzystną wysoką temperaturę topnienia wynoszącą 183°C i nie jest trwały przy magazynowaniu. Monoester β -hydroksyetylowy kwasu tereftalowego przemienia się już w temperaturze pokojowej stopniowo w polimer i z tego powodu nie można go zidentyfikować. Na ogół pożądana samorzutna polikondensacja bez udziału katalizatora jest w danym przypadku nieprzydatna, ponieważ następuje zbyt szybko.

Korzystniejszy od monoestru β -hydroksyetylowego kwasu tereftalowego jest ester glikolu monometylo-monoetylenowego i kwasu tereftalowego. Powyższy produkt można poddawać polikondensacji bez katalizatora z odszczepieniem jednego mola metanolu na każdy mol kwasu tereftalowego, jednakże w obecności katalizatorów występuje znaczne zwiększenie prędkości reakcji, tak iż korzyści uzyskanych przez zastosowanie tego związku, należy dopatrywać się w tym, że 1 mol kwasu tereftalowego połączony jest z jednym molem glikolu etylenowego.

Różnica między stosowaniem estru glikolu monometylo-monoetylenowego i kwasu tereftalowego i monoestru β -hydroksyetylowego kwasu tereftalowego, polega na tym, że przy polikondensacji tego pierwszego wydziela się metanol, a nie woda. W rezultacie nie stanowi to istotnej korzyści, ponieważ korzyści te są zrównoważone trudnościami, jakie stwarza zawartość metanolu i jego regeneracja.

Specjalną uwagę zwrócono na wytwarzanie estru bis- β -hydroksyetylowego kwasu tereftalowego, zwłaszcza przez reakcję kwasu tereftalowego z tlenkiem etylenu. W czasie polikondensacji ester bis- β -hydroksyetylowy kwasu tereftalowego daje w porównaniu z tereftalanem dwumetylowym, znaczne korzyści gospodarcze, jednak zastosowaniu tego produktu stało na przeszkodzie to, że dotychczas nie wytwarzano go w skali wielkoprzemysłowej.

Stwierdzono, że można w prosty sposób i unikając powyższych niedogodności otrzymać ftalany poliglikoli etylenowych, albo poliestry mieszane, zawierające te związki, jeżeli podda się polikondensacji przy podwyższonych temperaturach do 350°C i ewentualnie przy obniżeniu ciśnienia do 0,05 mm Hg estry bis- β -hydroksyetylowe kwasów benzenodwukarboksylowych i (lub) ich pochodne podstawione w pierścieniu, oddzielnie lub w mie-

szaninie, a w przypadku gdy mają być wytworzone mieszane poliestry zawierające ftalany poliglikoli etylenowych poddaje się polikondensacji wyżej wymienione estry bis- β -hydroksyetylowe wraz z wolnymi alifatycznymi i (lub) aromatycznymi kwasami dwukarboksylowymi, ich estrami lub solami amonowymi, wprowadzanymi do reakcji oddzielnie lub w mieszaninie w stosunku ilościowym co najmniej równocząsteczkowym, celowo jednak przy zastosowaniu nadmiaru estrów bis- β -hydroksyetylowych).

Jako estry bis- β -hydroksyetylowe kwasów benzenodwukarboksylowych i (albo) ich produkty podstawione w pierścieniu, wchodzi w rachubę korzystnie estry bis- β -hydroksyetylowe kwasu tere- i izoftalowego, jak również podstawionych kwasów ftalowych, na przykład kwasów chloro-, alkilo-, hydroftalowych i innych.

Jako alifatyczne kwasy dwukarboksylowe stosuje się na przykład kwas adypinowy, sebacynowy, maleinowy i inne.

Jako aromatyczne kwasy dwukarboksylowe można stosować nasycone kwasy karboksylowe, jak kwas tere-, izo-, i ortoftalowy.

Jeśli zamiast albo razem z wymienionymi alifatycznymi i (albo) aromatycznymi kwasami dwukarboksylowymi wprowadza się ich estry, wchodzi w rachubę zwłaszcza monoestry, korzystnie estry monometylowe. Zamiast albo obok kwasów dwukarboksylowych i (albo) ich estrów można stosować również sole amonowe, zwłaszcza sole amonowe kwasów ftalowych.

Według wynalazku można estry bis- β -hydroksyetylowe kwasów benzenodwukarboksylowych albo ich produktów podstawienia w pierścieniu, na przykład ester bis- β -hydroksyetylowy kwasu tereftalowego, poddawać polikondensacji, bez dodatku katalizatorów w znanych warunkach polikondensacyjnych.

Można zwłaszcza poddawać polikondensacji ester bis- β -hydroksyetylowy kwasu tereftalowego z molarną ilością wolnego kwasu tereftalowego. Reakcja przebiega nadzwyczaj szybko i uzyskuje się poliester o takiej samej jakości jak z tereftalanu dwumetylowego i glikolu etylenowego, przy czym polikondensację według wynalazku można wykonać w znacznie krótszym czasie, bez konieczności kosztownego usuwania lotnej wody kondensacyjnej. Występująca przy polikondensacji niewielka ilość sublimatu może być zebrana w łapaczu sublimatu. Przy zastosowaniu materiałów wyjściowych według wynalazku powstaje znacznie mniej sublimatu niż przy stosowaniu tereftalanu dwumetylowego.

W celu upewnienia się, że produkt końcowy nie zawiera wolnego kwasu tereftalowego albo polimerów o krótkich łańcuchach, stosuje się ester bis- β -hydroksyetylowy w 5–80%-owym nadmiarze. Wytwarzający się przy polikondensacji glikol etylenowy można pominąć albo odzyskać przez frakcjonowane skraplanie w sposób łatwiejszy niż metanol, w przypadku stosowania znanego postępowania.

Postępowanie według wynalazku nie ogranicza się do równoczesnego stosowania wymienionych estrów bis- β -hydroksyetylowych i kwasu tereftalowego, lecz można stosować na przykład ester

monometylowy kwasu tereftalowego o dużym stopniu czystości, dostępny w skali wielkoprzemysłowej. Reakcja estru bis-(β -hydroksyetylowego) z ftalanem dwumetylowym ma w porównaniu do znanych metod tę przewagę, iż potrzebna ilość glikolu etylenowego związana jest już jako mono-
 5 ester z kwasem tereftalowym. Niepożądane tworzenie się poliestrów nie następuje. Opisaną reakcję według wynalazku nie można porównywać z bezpośrednią reakcją kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym, ponieważ stosuje się tu znaczny nadmiar glikolu etylenowego i niezbędna jest obecność wysoce aktywnego katalizatora. Różnica między sposobem według wynalazku, a metodami znanymi polega na tym, że czas reakcji w sposobie
 10 według wynalazku jest znacznie krótszy od czasu jaki jest potrzebny przy bezpośredniej reakcji między kwasem tereftalowym i glikolem etylenowym. Ponadto nie można pominąć różnic jakościowych produktów końcowych jakie występują na przykład przy stosowaniu kwasów chlorotereftalowych.

Sposób według wynalazku można prowadzić różnie, ponieważ można nie tylko poddawać polikondensacji same estry bis-(β -hydroksyetylowe) kwasów benzenodwukarboksylowych w celu wytworzenia poliftalanów glikoli etylenowych, lecz można również wytwarzać zawierające je określone mieszane poliestry z zastosowaniem alifatycznych i (albo) aromatycznych kwasów dwukarboksylowych, ich estrów albo soli amonowych. Składnik kwasowy można dodawać w czasie kondensacji w sposób ciągły albo porcjami, przy czym mieszaninę reakcyjną należy dobrze mieszać. W celu uzyskania dobrej dyspersji korzystnie jest stosować kwasy wysokotopliwe w stanie doskonale sproszkowanym.

Czystość produktów wyjściowych stosowanych w sposobie według wynalazku zależy od wymogów stawianych gotowym polikondensatom. Jest rzeczą zrozumiałą, że w przypadku stawiania wysokich wymogów w stosunku do produktów końcowych, konieczne jest również stosowanie wyższych kryteriów jakościowych do materiałów wyjściowych.

W sposobie według wynalazku nie jest konieczne stosowanie próżni jak przy znanych metodach, przy których jest to niezbędne. Pod ciśnieniem normalnym w strumieniu azotu, można osiągnąć doskonałe wyniki. Jednakowoż w celu prędkiego usunięcia wody reakcyjnej stosowanie próżni może być korzystne.

Przy otrzymywaniu polikondensatów według wynalazku można ewentualnie stosować znane katalizatory, jak związki cynku, tytanu, antymonu i inne.

Ftalany poliglikoli etylenowych oraz mieszane poliestry zawierające powyższe ftalany można stosować do wyrobu włókien, filmów, tworzyw sztucznych, lakierów i środków zmiękczających.

Przykład I. 130 g estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu tereftalowego stapia się w kolbie przepuszczając strumień azotu. Bez dodatku katalizatora podwyższa się temperaturę w ciągu 15 minut do 250°C, przy próżni wynoszącej 16 mm. Już w temperaturze 230°C można stwierdzić odszczepianie się glikolu. W ciągu dalszych 35 minut pod-
 55 wyższa się temperaturę w taki sposób, aby tem-

peratura stopu o dużej lepkości wynosiła 290°C. Powyższą temperaturę utrzymuje się jeszcze 10 minut. W tym czasie zakończona zostaje kondensacja. Do odbieralnika przechodzi 29,5 g glikolu zamiast 31 g według teorii. Drobną ilość glikolu pozostaje w chłodnicy.

Produkt reakcji jest po ochłodzeniu śnieżno biały. Temperatura mięknięcia wynosi 259—261°C.

Przykład II. $\frac{2}{10}$ mola estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu tereftalowego stapia się w kolbie przepuszczając azot i miesza się aż do uzyskania papki z $\frac{2}{10}$ mola najczystszego kwasu tereftalowego. Po upływie 20 minut następuje już w temperaturze 150°C odszczepienie wody. Po dalszych 20 minutach podwyższa się temperaturę do 270°C i stosuje próżnię do 0,5 mm i temperaturę podwyższa w ciągu dalszych 20 minut do 300°C. Klarowny polikondensat o dużej lepkości chłodzi się przepuszczając nadal azot, a otrzymany ochłodzony twardy biały produkt rozdrabnia na proszek.
 15 20

Temperatura mięknięcia wynosi 258—260°C.

Przykład III. $\frac{2}{10}$ mola + 5% estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu tereftalowego o temperaturze topnienia 112°C miesza się jak w przykładzie II z $\frac{2}{10}$ molami najczystszego kwasu tereftalowego na jednolitą papkę. Następnie stosując próżnię 0,5—0,3 mm przepuszcza się azot i podwyższa temperaturę w ciągu 40 minut z 140°C do 350°C. Produkt końcowy jest klarowny i ma dużą lepkość. Po ostudzeniu otrzymuje się biały polikondensat, o temperaturze mięknięcia 258—261°C.
 25 30

Przykład IV. $\frac{2}{10}$ mola + 20% estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu tereftalowego o temperaturze topnienia 112°C miesza się jak w przykładzie II z $\frac{2}{10}$ mola najczystszego kwasu tereftalowego na jednolitą papkę w temperaturze 150°C. Następnie podwyższa się temperaturę w ciągu 45 minut przy 0,5 mm próżni, do 310°C. W tym czasie oddestylowuje się wodę i glikol. Otrzymuje się produkt końcowy klarowny o dużej lepkości. Ochłodzony polikondensat wykazuje temperaturę topnienia 258—260°C.
 35 40

Przykład V. $\frac{3}{10}$ mola + 30% estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu tereftalowego o liczbie kwasowej 18 i temperaturze topnienia 109—110°C miesza się jak w przykładzie II z $\frac{3}{10}$ mola handlowego kwasu tereftalowego o czystości 98% na jednolitą masę w temperaturze 160°C. W tej temperaturze zaczyna się już odszczepianie wody. W ciągu 60 minut doprowadza się próżnię do 0,1 mm i temperaturę podwyższa do 330°C. W temperaturze 300°C produkt jest nieco mętny. W temperaturze 330°C przybiera żółtawą barwę i staje się ponownie przezroczysty. Powyższa zmiana spowodowana jest zanieczyszczeniami, co nie wyklucza jednak możliwości stosowania tego produktu jako żywicy lakier-
 45 50 55 niczej.

Temperatura mięknięcia produktu kondensacji wynosi 256,5—259,5°C.

Przykład VI. $\frac{2}{10}$ mola + 5% estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu tereftalowego o temperaturze topnienia 112°C doprowadza się w kolbie, przepuszczając azot i mieszając z $\frac{2}{10}$ mola kwasu czterochlorotereftalowego w ciągu 15 minut do jednorodnej zawiesiny o temperaturze 140°C. Po 30 minutach następuje w temperaturze 170°C od-
 55

szczepianie wody. Następnie podwyższa się w ciągu dalszych 25 minut temperaturę do 225°C i doprowadza próżnię do 2 mm. W tym czasie następuje zakończenie odszczepiania pozostałej wody. Ochłodzony produkt kondensacji stanowi białą, nieprzezroczystą, bardzo twardą kruchą masę, którą można łatwo rozdrobnić w młynie udarowym.

Temperatura mięknięcia znajduje się w granicach 120–135°C. Zawartość chloru wynosi 24,8%. Produkt kondensacji jest niepalny w odróżnieniu od bezchlorowych tereftalanów polietylenowych.

Przykład VII. $\frac{2}{10}$ mola estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu czterochlorotereftalowego zawierającego 36,25% chlorku (według wyliczenia 36,3%) i topniejącego w temperaturze 190–191°C, o liczbie hydroksylowej 283 (z wyliczenia 287) + 10% nadmiaru, miesza się dokładnie z $\frac{2}{10}$ molami kwasu czterochlorotereftalowego subtelnie rozdrobnionego, o liczbie zmydlenia 370 i zawartości chloru wynoszącej 46,6%. Mieszaninę topi się w kolbie za pomocą kąpielii metalowej, mieszając i przepuszczając azot i następnie utrzymuje 3 godziny w temperaturze 210–215°C przy ciśnieniu wynoszącym 2 mm. Wyższej temperatury należy unikać, ponieważ wywołuje zabarwienie żółte do brązowego. Otrzymany produkt polikondensacji jest czysto biały, nieprzezroczysty i twardy.

Temperatura topnienia znajduje się w zakresie 140–152°C. Zawartość chloru wynosi 43%. Produkt nie jest palny.

Produktu równorzędnego pod względem jakościowym odnośnie barwy i temperatury topnienia na drodze przemiany estru dwumetylowego kwasu tetrachlorotereftalowego z glikolem etylenowym nie udaje się uzyskać. Znane warunki prowadzą do powstania silnego zabarwienia i rozkładu. W warunkach łagodnych wyżej opisanych reakcja nie przebiega wcale, albo przebiega tak słabo, iż praktycznie biorąc nie uzyskuje się jednorodnego polikondensatu.

Przykład VIII. $\frac{2}{10}$ mola estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu tereftalowego o temperaturze topnienia 112°C miesza się dokładnie z $\frac{1}{10}$ mola doskonale sproszkowanego kwasu izoftalowego. Mieszaninę ogrzewa się w kolbie za pomocą łaźni metalowej do temperatury 170°C przepuszczając azot i mieszając w ciągu 15 minut. W czasie dalszych 35 minut podwyższa się temperaturę do 330°C stosując próżnię 14 mm. Odszczepianie wody występuje przy 215°C.

Ochłodzony polikondensat jest klarowny jak woda i kruchy. Łatwo daje się sproszkować na białym proszku w młynku udarowym. Ciekawe jest, że nie wykazuje praktycznie biorąc elektrostatycznego ładunku.

Przykład IX. $\frac{2}{10}$ mola estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu tereftalowego + 5% nadmiaru ogrzewa się z $\frac{2}{10}$ mola bezwodnika kwasu tetrachlorotereftalowego do temperatury 120°C. Stop jest w 120°C ciekły, jednolity i klarowny. Następnie podwyższa się temperaturę w ciągu 70 minut do 330°C i stopniowo obniża ciśnienie do 0,5 mm. Odszczepianie wody zaczyna się w temperaturze 220°C. Produkt końcowy jest klarowny i wysokiej lepkości. W stanie zimnym produkt kondensacji jest twardy, nie wykazuje dużej kruchości

i jest klarowny jak szkło. Wykazuje znaczną przyczepność do szkła.

Temperatura mięknięcia wynosi 55°C. W temperaturze 280°C produkt jest zaledwie jeszcze ciekły.

Przykład X. $\frac{3}{10}$ mola estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu tereftalowego o temperaturze topnienia 112°C ogrzewa się z $\frac{2}{10}$ mola kwasu adypinowego do 130°C. Jednorodny klarowny jak woda stop ogrzewa się w ciągu 35 minut do temperatury 300°C, a ciśnienie obniża się do 1 mm. Odszczepianie wody zaczyna się w temperaturze 180°C. Ochłodzony polikondensat jest nieprzezroczysty, biały, nie kruchy, woskowaty.

Temperatura mięknięcia wynosi 135°C.

Przez zmianę stosunków molarnych surowców można otrzymać produkty o odmiennych cechach, między innymi produkty elastyczne jak guma.

Przykład XI. $\frac{1}{10}$ mola estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu tereftalowego, o temperaturze topnienia 112°C + 5% nadmiaru miesza się z $\frac{2}{10}$ mola bezwodnika kwasu maleinowego i w ciągu 10 minut ogrzewa w kolbie do temperatury 100°C. Jednorodny stop ogrzewa się następnie przepuszczając azot w ciągu 15 minut bez próżni do temperatury 205°C za pomocą łaźni metalowej. Odszczepianie wody rozpoczyna się już w temperaturze 120°C. Począwszy od temperatury 205°C ogrzewano w ciągu 30 minut w próżni od 20–2 mm do 250°C. Kondensat jest klarowny jak woda i lepki. W stanie zimnym produkt zachowuje przezroczystość, dobrą twardość i piękny połysk. Temperatura topnienia wynosi 36°C.

Przykład XII. $\frac{2}{10}$ mola estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu tereftalowego o temperaturze topnienia 112°C + 5% nadmiaru miesza się z $\frac{2}{10}$ mola estru monometylowego kwasu tereftalowego i topi w kolbie mieszając i przepuszczając azot. Podwyższając próżnię do 0,1 mm ogrzewa się mieszaninę w ciągu 60 minut do temperatury 285°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu dalszych 30 minut. Jako destylat przechodzi do odbieralnika metanol, woda i glikol.

Polikondensat jest nieprzezroczysty, biały i wykazuje temperaturę mięknięcia 258–260°C.

Przykład XIII. $\frac{2}{10}$ mola estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu tereftalowego o temperaturze 112°C + 5% nadmiaru miesza się z $\frac{2}{10}$ molami najczystszej kwasu tereftalowego w kolbie mieszając i przepuszczając azot. Powstaje jednorodna zawiesina. W ciągu 60 minut obniża się ciśnienie do 0,3 mm, a temperaturę podwyższa do 285–290°C i następnie utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 15 minut. Kwas tereftalowy należy stosować w bardzo dużym rozproszeniu, ponieważ w przeciwnym razie przedłuża się czasokres reakcji, co łatwo prowadzi do zabarwienia lub obniżenia jakości produktu. Ochłodzony polikondensat jest nieprzezroczysty, biały i wykazuje temperaturę mięknięcia 258–259°C.

Najczystszy kwas tereftalowy jest to taki kwas, który na zimno rozpuszcza się w rozcieńczonym amoniaku bez zmętnienia ewentualnie zabarwienia i wykazuje teoretyczne wartości liczb charakterystycznych.

Przykład XIV. Postępuje się jak w przykładzie XIII, z tą różnicą, że dodaje się 5.10^{-4} mola

mol wsadu octanu cynku jako katalizatora. Nie stwierdzono różnic w prędkości reakcji ani w jakości produktu końcowego odnośnie temperatury topnienia i barwy. Dodatek katalizatora nie miał w tym przypadku dodatniego wpływu.

Przykład XV. 40 g tereftalanu dwuamono-
wego w postaci doskonale rozproszonej wprowadza się do stopu, składającego się z 50,8 g estru bis-(β -hydroksyetylowego) kwasu tereftalowego i po wymieszaniu wprowadza do urządzenia służącego do prowadzenia polikondensacji. Przy słabej próżni 300—250 mm Hg ogrzewa się w ciągu godziny do temperatury 205°C. Stwierdzono przy tym od-
szczepianie wody i amoniaku. W ciągu dalszych 2 godzin podwyższono temperaturę do 280°C, obni-
żając ciśnienie do 1 mm. Następuje nieznaczne ale wyraźne zabarwienie produktu kondensacji. Przez utrzymywanie w ciągu 30 minut temperatury 280—
—288°C i ciśnienia 1 mm, osiąga się zakończenie kondensacji. Produkt reakcji posiada barwę żółtą i jest przezroczysty. Po ochłodzeniu otrzymuje się polikondensat nieprzezroczysty, o szarym odcieniu, o temperaturze topnienia 255—257°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ftalanów poliglikoli etylenowych albo mieszanych poliestrów zawierających te związki ewentualnie przy zastosowaniu tereftalanu bis-(β -hydroksyetylowego) jako substratu, **znamienny tym**, że bis-(β -hydroksy-

etylowe) kwasów benzeno-dwukarboksylowych i (lub) ich pochodne podstawione w pierścieniu, oddzielnie lub w mieszaninie poddaje się polikondensacji w temperaturach do 350°C i ewentualnie przy zmniejszeniu ciśnienia do 0,05 mm słupa ręci, a w przypadku gdy mają zostać wytworzone mieszane poliestry zawierające ftalany poliglikoli etylenowych poddaje się polikondensacji wyżej wymienione estry bis-(β -hydroksyetylowe) wraz z wolnymi alifatycznymi i (lub) aromatycznymi kwasami dwukarboksylowymi, ich estrami lub solami amonowymi, wprowadzanymi do reakcji oddzielnie lub w mieszaninie, w stosunku ilościowym co najmniej równocząsteczkowym, celowo jednak przy zastosowaniu nadmiaru estrów bis-(β -hydroksyetylowych).

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się estry bis-(β -hydroksyetylowe) kwasu tere- i (albo) izoftalowego.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako kwasy dwukarboksylowe stosuje się kwas tereftalowy i (albo) izoftalowy.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się ester monometylowy kwasów dwukarboksylowych.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że polikondensację prowadzi się w obecności katalizatorów.